

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

**Las mineralizaciones de fluorita del NE de Asturias :
caracterización y evolución del proceso hidrotermal**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Virginia Sánchez Pérez-Cejuela

DIRECTORES:

Mercè dir Corbella Cordoní
Elena, dir Vindel

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5327163196

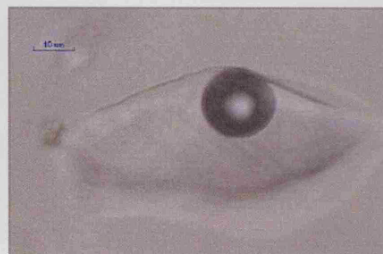
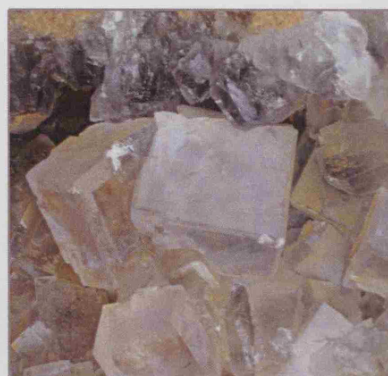
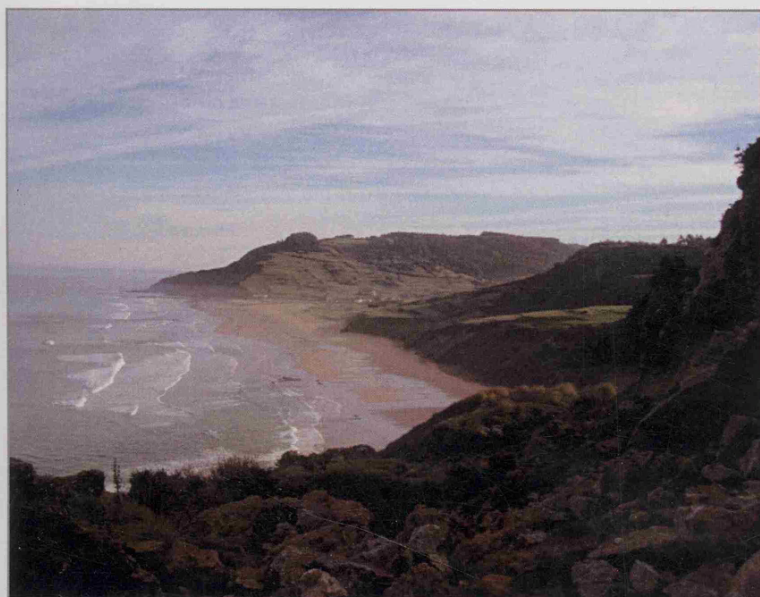
T
1343

Dpto. CRISTALOGRAFÍA y MINERALOGÍA
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
de MADRID

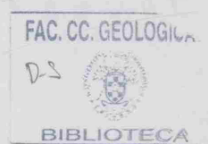


TESIS DOCTORAL


Las MINERALIZACIONES de FLUORITA del NE de
ASTURIAS: CARACTERIZACIÓN y EVOLUCIÓN del
PROCESO HIDROTHERMAL



Virginia Sánchez Pérez-Cejuela
Madrid, 2009



Tesis presentada en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía por Dña. VIRGINIA SÁNCHEZ PÉREZ - CEJUELA para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Geológicas por la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra. ELENA VINDEL CATENA y la Dra. MERCÈ CORBELLA CORDOMÍ.



VºBº

**Dra. Elena Vindel Catena
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid**



VºBº

**Dra. Mercè Corbella Cordoní
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona**

***Nunca se alcanza la verdad total, ni nunca
se está totalmente alejado de ella***

Aristóteles

AGRADECIMIENTOS

Recuerdo cuando hace cuatro años comencé este proyecto, un poco perdida y pensando en lo que me quedaba por delante. Después de todo ese tiempo y de tanto trabajo llega el momento de agradecer a todas las personas que, directa o indirectamente, me han ayudado en la realización de este trabajo.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, la Dra. Elena Vindel y la Dra. Mercè Corbella por haberme ofrecido la posibilidad de trabajar en un tema tan apasionante como es el de los yacimientos minerales. Su continua dedicación y apoyo, sus valiosos consejos, y supervisión científica han hecho posible este trabajo y me han enriquecido tanto a nivel científico como humano. Vuestra ayuda y amistad ha sido inestimable, guiándome en los pasos correctos para que esta tesis saliese adelante.

De igual manera, me gustaría agradecer al Dr. Esteve Cardellach su apoyo, supervisión y sus valiosas ideas sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Tomás Martín me gustaría agradecerle todo el tiempo dedicado a enseñarme tantas cosas sobre inclusiones fluidas, su apoyo, sus buenos consejos y su amistad.

De la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid quisiera mostrar mi agradecimiento a cada una de las personas que forman parte del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, por su compañerismo y el interés mostrado hacia mi trabajo y en particular al Dr. Ángel López por sus sugerencias, ideas y palabras de ánimo en tantos momentos.

A todo el Dpto. de Geología de la Universidad Autónoma de Barcelona por todas las facilidades que me han proporcionado para la realización de este estudio y el gran interés mostrado hacia mi trabajo. En particular quiero agradecer al Dr. David Gómez sus sugerencias a la hora de integrar las mineralizaciones en el contexto geológico de Asturias.

Al Dr. David Banks del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra) por la oportunidad que me prestó para poder aplicar la ablación láser ICP-MS a mis muestras y por su colaboración en este trabajo.

Muy especialmente me gustaría agradecer al Scottish Universities Environmental Research Centre SUERC (Eastkilbride, Glasgow, Escocia) y sobre todo al Dr. Finlay Stuart, por la oportunidad que me brindó en realizar la estancia breve, por haber compartido conmigo su gran conocimiento sobre el mundo de los gases nobles y por sus valiosas ideas, al mismo tiempo que me gustaría agradecerle su hospitalidad y sus intentos por hacer de mi estancia allí de lo más agradable. De la misma manera me gustaría agradecer al Dr. Adrian Boyce su ayuda y colaboración en este trabajo, sus valiosas ideas, así como por poner a mi disposición todas las facilidades necesarias en el laboratorio de isótopos estables. Durante mi estancia en este centro conocí a muchas personas maravillosas, que afortunadamente he podido volver a ver y destaco de una manera especial a mis amigas Leticia y María con las que pasé tan buenos momentos y tantas risas.

Al CAI de Geocronología de la Universidad Complutense de Madrid y en especial a Chema Fuenlabrada que me ayudó, y enseñó la técnica de análisis de isótopos radiogénicos. A la Dra. Carmen Galindo, directora del CAI, por las facilidades que me ha brindado, su supervisión e ideas aportadas.

A los Dres. Rafael Lozano y Àngels Canals, compañeros en las campañas de campo, por todas las ideas que me han aportado y los buenos ratos pasados en su compañía. A Minersa que me permitió acceder a sus instalaciones, en especial al interior de las minas Moscona y Emilio y muy especialmente a Pepe Marín que nos acompañó en las visitas y recogida de muestras, y nos fue de gran ayuda a la hora de comprender la geología de la zona. A Àngels Piqué por su compañía en los buenos (y no tan buenos) momentos vividos durante la estancia en Leeds.

A José Luís quisiera agradecer la realización de las láminas transparentes pulidas y de inclusiones fluidas que se han utilizado para este trabajo. A Conchi, por ser como es, por tener siempre palabras agradables y de ánimo para todo el mundo. A Mirella por hacer de este departamento un lugar más agradable para trabajar.

Al proyecto BTE2003-01346 del Ministerio de Educación y Ciencia por financiar las investigaciones que han hecho posible este trabajo.

A mis amigos y compañeros de tesis, los que actualmente son doctorandos, Carlos y Juan, y los que en su momento fueron: Nuria, Rubén, Omid, Antonio, Rafa, Laura, David, Raúl, Elena e Iván. Muchas gracias a todos por vuestra compañía y amistad a lo largo de estos años. A Nuria por su amistad, por las risas y los buenos ratos que hemos compartido y por ese viajecito a Venecia! Y muy especialmente a Rubén, mi actual compañero de despacho, por su apoyo incondicional, su amistad, y por generar un ambiente de trabajo inmejorable, no puedo más que decirle "*Veillez agréer Monsieur García Piña l'expression de mes meilleurs sentiments*".

A mis amigos/as: Irene, Claudia, Rodris, Sari, Clari, Almenis, Vicky, Tomás, y un largo etc.. por su paciencia, por su interés en mi trabajo y su apoyo en mis momentos de bajón. A Bea por esas visitas que siempre se agradecían y animaban mis estancias en el extranjero.

Y lo más importante, quiero agradecer a mi familia, mis padres, mi hermano, mi hermana y a Cholo porque son maravillosos y son los que de verdad me han ayudado y aguantado cada día, que no es fácil. Todo lo que diga es poco ¡Gracias!

EXTENDED ABSTRACT

Introduction and geological setting

Spain has traditionally been one of the major fluorite producers in Europe, with the most important deposits located in Asturias (N of the Iberian Peninsula). Approximately 40 occurrences are known (García Iglesias and Loredó, 1994), producing more than 30 Mt of ore since the 1970's. The most important economically mineralization is found in three districts, Caravia-Berbes, La Collada and Villabona-Arlós, where three mines are currently in operation: Emilio in Caravia-Berbes, La Viesca in La Collada and Moscona in Villabona-Arlós. Estimated reserves are around 4×10^6 t of fluorite at 35% CaF_2 .

Mineralization occurs as vein and stratabound bodies in highly silicified red-bed sediments (marls and sandstones), carbonates and calcareous breccias of Permo-Triassic age (García Iglesias and Loredó, 1994) and as veins enclosed in limestones of the Carboniferous basement. Mineralizations are typically fluorite-rich and sulphide-poor and share the characteristics of most MVT deposits. Similar examples are found widespread in Europe, e.g. the Massif Central of France (Munoz et al. 2005; Sizaret et al., 2004), Spain (Galindo et al. 1994; Canals and Cardellach, 1993; Tornos et al. 2000; Cardellach et al. 2007) and the Northern Pennines in England (Sawkins, 1966; Dunham, 1990; Cann and Banks, 2001).

The studied area is constituted by rocks of Mesozoic age (Triassic to Jurassic), unconformably overlying a basement of Paleozoic age which was folded and fractured by the Variscan orogeny during Carboniferous times. The Paleozoic rocks consist of limestones, sandstones of Cambrian age, quartzites of the Ordovician and Devonian periods and alternating carbonatic and siliciclastic sediments of Carboniferous age. Post-variscan deformational events started with a first extensional episode that leads to the development of the Permo-Triassic basins that were filled up with red clays, evaporites, and calcarenites. Some lava flows and pyroclastic rocks of basaltic to trachyandesitic composition (Valverde, 1992) crop out interbedded within the red-coloured Permotriassic sediments. The second major extensional period took place during the Upper Jurassic and Lower Cretaceous and was related to the opening of the Bay of Biscay producing the most important Mesozoic basins. Limestones and detrital

sediments are the dominant types of rocks of Jurassic and Cretaceous age. The Variscan basement and the Mesozoic cover were both deformed during the Alpine orogeny.

Mineralogy and paragenetic sequence

The mineralogy of the deposits is simple and comprises fluorite, quartz, barite, calcite, dolomite and minor sulphides (pyrite, marcasite, galena and chalcopyrite). Fluorite precipitation was preceded by a widespread silicification (Q1) and local chloritization of the host rocks. This alteration was followed by fluorite precipitation displaying distinct colours: from dominantly purple in Caravia-Berbes to yellow in Villabona-Arlós although uncoloured, blue and green varieties are not uncommon. Sulphides precipitated during and after fluorite formation, as shown by pyrite and chalcopyrite crystals either trapped in or growing over fluorite. A second, quartz crystals (Q2) generation, precipitated simultaneously and after fluorite, and were followed by calcite and dolomite. Two generations of calcite have been recognized: early idiomorphic crystals that grow over fluorite crystals in Caravia-Berbes and La Collada (CC1) and a late calcite (CC2), especially abundant in La Collada and Villabona-Arlós. Saddle dolomite is also found in these districts although in very minor amounts.

Barite and quartz (Q3) were the last phases to precipitate. Barite is abundant in the Caravia-Berbes area, where it may constitute monomineralic veins (BA1). A later generation of barite (BA-2) was only recognized in Villabona-Arlós, with crystals having a characteristic pale blue colour. Late quartz (Q3) is characterized by its idiomorphic shape ("*Herkimer diamond-type*") and the presence of large hydrocarbon-bearing inclusions (Arcos and Tornos 1997), often enough to be perceived with a naked eye. Q3 quartz has only been found in the Caravia-Berbes district.

Solid organic matter (bitumen) is found associated with marcasite, calcite and late barite, especially in Emilio mine (Caravia-Berbes area). The abundance of gangue minerals, especially barite and sulphides, is irregular at both, deposit and district scales. In Villabona-Arlós (Moscona mine), sulphides (pyrite and marcasite) and barite are particularly abundant in the N area of the mineralization. Sulphides are also present in La Collada and Caravia-Berbes although in lesser amounts. Barite is scarce in the La Collada and at a regional scale it seems to be more abundant towards the East.

Results and discussion

Fluid inclusions

On the basis of textural relationships and microthermometry three groups of fluid inclusions have been distinguished: those with an aqueous fluid of the H_2O -NaCl system (type A inclusions); those with an aqueous fluid belonging to the H_2O -NaCl- CaCl_2 system (type B inclusions), that, based on the salinity can be subdivided into two groups, B1 and B2. All three types have been recognized in minerals from Caravia-Berbes, La Collada and Villabona-Arlós districts. These types of fluid inclusions have similar Th range (80-160 °C) but contrasting salinities (0 - 8.2 and 8.4 - 26.8 eq. wt% NaCl). The spread of halogen data ratios (Type A: $\text{Cl}/\text{Br}_{\text{molar}}$ 100 – 700 and type B: 700 – 13000 and type A: $\text{Na}/\text{Br}_{\text{molar}}$ 20 – 700 and type B: 700 – 11000) and the intermediate salinity of type B1 fluid inclusions can be explained through a mixing between different fluids: type A (low salinity, low Cl/Br and Na/Br ratios, originated from evaporation of seawater) and type B2 (high salinity- CaCl_2 -rich, high Cl/Br and Na/Br ratios, basinal brine originated after dissolution of evaporites). The low salinity, type A fluids must also have been diluted by a third fluid as their Cl/Br ratios indicate evaporation to salinities at which halite precipitates, but the measured salinities are much lower than this. On the other hand, fluids trapped in type B inclusions show a loss in Na and Ca enrichment, compatible with deep brine that evolved after interaction with plagioclase-rich rocks. The temperature similarity of the two fluids (A and B) suggests that this parameter did not play a major role in triggering fluorite precipitation.

The average concentrations from the three districts indicate that the dominant cation in both fluids is Na, with lesser amounts of Ca, K and Mg. The K concentrations ranged between 2200 and 2600 ppm in type A fluid inclusions and 4400 – 6900 ppm in type B ones. There appears to be an increase in the K content in type B with respect to type A fluid inclusions in both Berbes and La Collada districts. The measured Mg concentrations are between 1400 and 1850 ppm in all three districts. Type B fluid inclusions are also more Mg-Fe-enriched than type A ones. Mn concentration was below detection limit in some type B inclusions but type A fluid inclusions contained between 30 - 70 ppm. Some Li was detected in type A fluid inclusions from La Collada district (64 ppm in average), and in type B fluid inclusions from Berbes and La Collada districts (62 - 116 ppm).

The Ba content in type A fluid decreases from E to W, from Caravia-Berbes to Villabona-Arlós districts (312 to 109 ppm in average), which agrees with the predominance of barite in the E of the region. A similar trend is also observed for Fe, Zn and Pb in type A fluid inclusions, though with lower metal contents.

Fluids that are highly metal-enriched when compared to modern brines, have been recognised in MVT deposits (Shepherd and Chenery, 1995; Lüders et al., 2005; Huizenga et al., 2006; Stoffell et al. 2008, Piqué et al. 2008), and the metal enrichment has been related to high temperature fluid-rock interaction processes. In the North Pennines Orefield, microchemical analyses in fluorite and quartz samples revealed higher levels of dissolved metals compared to the Asturias fluorspar district. Those higher metal contents were interpreted as the result of fluid interaction with granites and Paleozoic basement during hydrothermal circulation (Bouch et al. 2006). In the Viburnum Trend (Appold et al. 2004), which is a Pb-rich MVT district that formed at temperatures similar to those of Asturias, fluid inclusions in gangue minerals revealed metal concentrations of the same order of magnitude of those found in the present study.

Homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions containing the high-salinity fluid (B2) decrease from Caravia-Berbes to La Collada and to Villabona-Arlós. Although this trend is not clearly seen in the low-salinity fluid (type A fluid inclusions), it can be recognized from the modal distribution of Th's. At a regional scale, a decrease in the precipitation temperature of fluorite from East to West is observed. This temperature trend might be explained by heat loss from the basinal brine during its migration from E to W or, alternatively, by the existence of separate hydrothermal cells that were active down to different depths and therefore equilibrated at different temperatures. As no major differences in the geological setting or in the composition of the fluids between the deposits have been found, it is reasonable to think that the metal-rich high salinity fluids involved in the formation of fluorite deposits in the three studied districts (both stratabound and vein-type) were associated with a hydrothermal system affecting the whole Mesozoic basin and Paleozoic basement rocks.

The decrease in Ba, Zn, Fe and Pb contents of ore fluids from the eastern (Caravia-Berbes - La Collada) to the western deposits (Villabona-Arlós) might be caused by a metal loss along the flowpath, possibly due to temperature decline.

Rare Earth Elements (REE)

Although the Σ REE content of the Asturian fluorites is low, fluorites from Villabona-Arlós have a distinguishable higher concentration (4.3 - 11.6 ppm) compared to the other two districts (from 0.1 to 2.2 ppm in Caravia-Berbes and La Collada). The roof-shaped REE pattern of fluorites contrasts with the almost flat REE distribution of the volcanic rocks interbedded with the rocks hosting the mineralizations. According to Schwinn and Markl (2005), the total concentration of REE in hydrothermal fluids is controlled by the pH, increasing with decreasing pH, and the bulk chemical composition of the fluid. As no significant chemical differences between fluids from the three districts have been observed, it seems plausible that the fluid that carried most REE had a higher pH in the Caravia-Berbes area, where the basement rocks consist of carbonates of Carboniferous age (i.e. carbonate buffered?), than in Moscona Mine (Villabona-Arlós area), where the basement constituted by Devonian and Carboniferous age rocks, contains more shales and sandstone layers.

The general distribution of REE in the analyzed fluorites shows a slight depletion in LREE. According to Bau and Dulski (1995), the fractionation of REE during fluid migration can be due to the sorption of REE on mineral surfaces or to REE complexation in solution. During fluid migration, when sorption prevails, LREE-enriched patterns are produced whereas if REE-complexation dominates, LREE-depleted patterns would result as HREE are more effectively complexed with fluoride ions than LREE (Wood, 1990a,b; Haas et al. 1995). The La/Lu ratios, a measure of REE fractionation are <1 , decreasing from Berbes to Villabona and suggesting a stronger complexation of HREE in ligand-rich solutions (Bau, 1991). As the chemical complexation is compatible with the presence of highly saline Ca-rich brines in the deposits, complexation of HREE during migration of the mineralizing fluids seems to be the most plausible explanation for the REE distribution patterns.

Another general feature of REE in the studied fluorites is the lack of significant Eu anomalies (either positive or negative) and the presence of a positive Ce anomaly in Berbes. The lack of positive Eu anomalies has been related to temperatures of hydrothermal fluids lower than 250°C (Bau and Möller, 1992), consistent with the fluid inclusion data which indicate temperatures of formation up to 170°C. The positive Ce anomaly in samples from Berbes, might be explained through two processes: 1)

reduction of Ce(IV) to Ce(III) at the depositional site, increasing the Ce content of the fluid available to be incorporated into fluorite, and 2) the Ce content of the fluids was already Ce(III)-enriched before fluorite precipitation (inherited anomaly). In any case, the positive Ce anomaly of Caravia-Berbes fluorite suggests that environment during fluorite formation was reducing respect to the Ce(IV)/Ce(III) redox system. Marine carbonates commonly show negative Ce anomalies. Mixing in different proportions between fluids that interacted with igneous and clastic sediments and fluids that interacted with carbonates could explain the different REE patterns and Ce anomalies between the studied deposits. If this is the case, the hydrothermal system at Berbes would preferentially be dominated by fluids that scavenged REE from clastic and volcanic rocks. Alternatively, the positive Ce anomaly of Caravia-Berbes fluorites may reflect the higher temperature of the hydrothermal fluid in the district with respect La Collada and Villabona-Arlós, which is consistent with the microthermometric data.

Radiogenic isotope

The Sm-Nd data for the fluorite from Villabona-Arlós yield an isochron corresponding to an age of 185 ± 28 Ma (Sánchez et al. 2006). Considering the range of the error, this age of formation comprises from Late Triassic to Late Jurassic, a similar age compared with other calculated Sm-Nd ages in fluorites from the Iberian Peninsula as the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Central System: 145 ± 18 Ma; Galindo et al., 1994) or the Rigrós fluorite-barite vein (Catalonian Coastal Ranges: 136 ± 32 Ma; Piqué et al. 2006). However, and other reported for some fluorite deposits in France (i.e. Chaillac, Massif Central; Sizaret et al., 2004). In the Asturian fluorspar district, fluid movement and mineralization seem to be related to early pre-rift thermal events during Early Jurassic times. As during this period of time no igneous activity in the area has been reported, an igneous origin for the fluids is precluded. On the other hand, the narrow range of the initial Nd (ϵ_{Nd}) isotopic composition of fluorite samples from Villabona-Arlós, -9.8 to -9.3 is consistent with mineralizing fluids equilibrated with sedimentary rocks. Bau et al. (2003) report ϵ_{Nd} values for limestones of Carboniferous age in the Pennine orefield (England) between -8.9 and -9.4, very close to the values of Villabona fluorites. Therefore the ϵ_{Nd} values support a basinal origin of the fluids, in agreement with fluid inclusion and stable, Sr and He isotope data.

$^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios, both in fluorites and sulphides from Asturian deposits, are ranged between 0.002 y 0.114 Ra (mode: 0.019 Ra). These values are below that of the atmospheric ratio (1Ra) and they can be attributed to a crustal fluid source (Stuart and Turner, 1992), so the involvement of a mantle He component is excluded.

Sr isotope composition of fluorite is characterized by a variable range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Caravia-Berbes (0.7080 to 0.7096) and La Collada (0.7088 to 0.7105) compared to Villabona-Arlós, where $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are quite homogeneous (0.7082 to 0.7088). Calcite and barite show values within the reported range for fluorites, suggesting that the Sr sources were similar during the formation of fluorite and gangue minerals.

Rb concentrations in fluorite are lower than 1 ppm whereas Sr ranges from 16 to 77 ppm. Considering that the Rb/Sr values are very low (<0.06), the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of fluorites do not change significantly if corrected to their initial ratios at 185 Ma. Therefore, the obtained $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in fluorite may reflect the original values in the solution during precipitation.

The widespread variation in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios during fluorite, calcite and barite precipitation suggests a change in the dominant fluid source with time. This could be caused by a mixing between at least two fluids of contrasting $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: a less radiogenic source, either seawater of Jurassic age ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7070$) or waters that interacted with local basement rocks, especially limestones of Carboniferous age ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7080$; Koepnick et al., 1990) and a more radiogenic source, probably related to fluids that interacted with rocks containing more radiogenic minerals (i.e. pelites, marls and sandstones) present in the basement or in the Permian cover, having $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios > 0.7110 .

The difference of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the three districts could be explained assuming different mixing proportions of the “end-member” solutions. Thus, the small variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Villabona-Arlós could result from a mixing dominated by the fluid(s) of lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. The wider $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range in minerals from the central and eastern districts (La Collada and Caravia-Berbes) would involve the presence of fluids with higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, probably acquired after the interaction with

aluminosilicate-dominated rocks from the basement (Devonian and Carboniferous age rocks).

Carbonates

$\delta^{18}\text{O}$ values of calcite (CC1 and CC2) range from +17.4 to 24.1‰ whereas saddle dolomite, precipitated later than calcite, has a $\delta^{18}\text{O}$ from +22 to +22.7 ‰. As the temperature of formation in the three deposits is slightly different, the following values have been assumed for the calculation of the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid in equilibrium with precipitating carbonates: 130°C for Caravia-Berbes, 120°C La Collada and 90°C for Villabona-Arlós. Using the equation of O'Neil et al. (1969) for the equilibrium between calcite and water, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid in isotopic equilibrium during calcite precipitation (CC1 and CC2) varied between +3.0 to +9.9 ‰ in Caravia-Berbes and La Collada and from +1.2 to +3.2‰ in Villabona-Arlós. Compared to Caravia-Berbes and La Collada, the $\delta^{13}\text{C}$ of calcites from Villabona-Arlós show more negative values (between -14.8 and -2.2 ‰), indicating a contribution of organic-derived carbon during precipitation. As mentioned above, it is interesting to point out that in the Villabona area, situated 4 km to the south of Moscona mine, the underlying Carboniferous sequence (Stephanian) contains coal seams and therefore, the presence of an isotopically lighter carbon source could be related to the interaction of the fluids with the coal-bearing strata.

The $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ trend of hydrothermal calcites (CC1 and CC2) can be explained from a mixing between a brine having a $\delta^{13}\text{C}$ of +2‰ in Berbes and -15‰ in Villabona-Arlós, a $\delta^{18}\text{O} = +10$ ‰, at temperatures of 260°C to 170°C in Caravia-Berbes and of 230 to 170°C in Villabona-Arlós, with a fluid of surficial origin with $\delta^{13}\text{C} = +4$ ‰; $\delta^{18}\text{O} = +3$ ‰ at a temperature of 60°C. The calculations were performed assuming H_2CO_3 as the dominant carbon species in the saline brine and $(\text{HCO}_3)^-$ in the low temperature fluid and a total carbon concentration ratio (brine/meteoric water) of 0.5. Both C and O-isotope trends are satisfactorily reproduced within the bounds of the mixing models which suggest that mixing was the dominant process in the formation of hydrothermal carbonate. It is interesting to observe that the carbon isotope composition of the brine was not homogeneous, and that local control by the presence of particularly organic matter-rich rocks can exert a strong influence as in the Villabona-Arlós area.

The temperature of fluorite and calcite precipitation was around 130°C in Caravia-Berbes and 90°C in Villabona-Arlós, but as homogenization temperatures are the result of mixing at the depositional sites, the temperature of the brine prior to mixing was probably higher.

As during the interaction with carbonate rocks, the isotopic composition of fluids are shifted to higher $\delta^{18}\text{O}$ values, a $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ for the deep brine has been assumed. For carbon, a $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$ has been taken in Caravia-Berbes considering that the brines isotopically exchanged with carbonates in the Carboniferous basement. In Villabona-Arlós, the mixing model was calculated assuming that the basinal brine shifted the carbon isotope composition to a $\delta^{13}\text{C} \approx -15\text{‰}$ after interacting with a light carbon source (Stephanian coal seams).

As a meteoric fluid end-member, rainwater infiltrating the Mesozoic cover has been considered. Surface waters can reach $\delta^{13}\text{C}$ of $+4\text{‰}$ after flowing through limestones, which are abundant in both, lower Jurassic and Triassic series. The $\delta^{18}\text{O}$ values may be highly variable but considering that these waters probably dissolved carbonates, a value of $+3\text{‰}$ has been assumed. A temperature of 60°C for the meteoric-derived fluid has been taken assuming a thermal gradient of 40°C/km (as suggested by the intense tectonic activity during Middle Jurassic times in the area) and an infiltration of waters to depths of less than 1 km (the maximum depth of the Mesozoic cover).

Quartz

Assuming a temperature of formation for Q2 of 120°C, deduced from microthermometry of fluid inclusions, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid (using the equation of Clayton et al., 1972) varied from $+0.8$ to $+4.0 \text{‰}$, values slightly lower than those calculated during calcite formation but consistent with mixing between basinal brines and surficial waters or with a change in the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid over time. Microthermometric data from hydrocarbon-bearing fluid inclusions in Q3 (only found in Berbes) indicate similar temperatures of formation (120°C; Arcos y Tornos, 1997). The calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the fluids in isotopic equilibrium with quartz (Q3) ranged from $+4.6$ to $+5.0\text{‰}$, values that are higher compared to fluids involved in the precipitation of Q2 and pointing to a change in the origin or in the mixing proportions of fluids during late stages of mineralization. The abundance of hydrocarbons trapped in late quartz from Caravia-Berbes (Q3) might be related to the distillation of organic matter during

the interaction with hot, basinal-derived fluids, producing a solid residue (bitumen) and a liquid phase (hydrocarbons), some of which could be trapped in fluorite but especially in late quartz (Q3) after mobilization.

Barite and sulphides

A striking feature of the Asturian fluorite deposits is the large difference in the $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphides and in the $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of sulphates between Villabona-Arlós and Caravia-Berbes-La Collada areas.

In Villabona-Arlós, the high $\delta^{34}\text{S}$ values of barite (up to +56.7‰) and low $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphides (down to -16.5‰) are compatible with the large isotopic fractionation values during bacteriogenic sulphate reduction processes (BSR) in a closed system with respect to sulphate. BA2 is a later generation of barite only recognized in Villabona. Bacterial reduction occurs at temperatures lower than 80°C (Machel, 2001), although in some hydrothermal vent sites, bacterial reduction has been found to occur up to 110°C (Jørgensen et al., 1992). In the studied deposits, two generations of barite have been recognized, BA1 and BA2. In Villabona-Arlós, only BA2 barite, precipitated late in the paragenesis has been found. Unfortunately, no microthermometric data from BA2 are available as fluid inclusions show clear evidences of leaking. However, homogenization temperatures of fluid inclusions in fluorite and CC1 (precipitated before BA2) are around 90°C, clearly lower than those found in Caravai-Berbes and La Collada.

Compared to $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ values of barites from Villabona-Arlós (+15.8 to +18.0‰) are much less variable and no clear correlation seems to exist between $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$. BSR processes typically produce $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ linear correlations with slopes of 4 (Mizutani and Rafter, 1969; Claypool et al., 1980), although other studies report slopes between 0.3 and 3, resulting from the isotopic effects of chemical reactions in the oxidative portion of the diagenetic sulphur cycle (Canfield and Thamdrup, 1994; Habicht and Canfield, 1997; Böttcher et al., 2001). The lack of a $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ correlation in Villabona might be related to unknown chemical reactions involving sulphur species with intermediate oxidation states.

Barite from Berbes (BA1), paragenetically early with respect to barite from Villabona (BA2), has distinctive, lower and more homogeneous $\delta^{34}\text{S}$ values (from +17.2 to

+30.7‰). The positive $\delta^{34}\text{S}$ values of most sulphides from Caravia-Berbes and La Collada (from +0.6 to +9.9‰) are also consistent with sulphate reduction processes. $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values show a linear correlation with a slope of 0.2, close to the values reported in BSR processes. However, homogenization temperatures of fluid inclusions indicate that in Caravia-Berbes, barite (BA1) formed between 140 and 150°C exceeding the conditions capable of sustaining efficient bacterial processes (>120°C). Thus, biogenic reduction, if present, should have occurred away from the ore zone and/or prior to the mineralizing event.

In Caravia-Berbes, BSR prior to mixing with the hot brine also seems to be a plausible mechanism of sulphate reduction. The lower $\delta^{34}\text{S}$ values of barite from Caravia-Berbes (from +17.2 to +30.7‰) compared to Villabona-Arlós (+31.3 to +56.7‰) could be due to differences in some of the parameters controlling the kinetics of the reduction process, although closed system effects, with respect to the sulphate reservoir, are clearly seen here too.

Sulphate-bearing waters of surficial origin were probably trapped in organic matter-bearing, porous sedimentary rocks (piedmont breccias, carbonates, sandstones...) of the Permo-Triassic cover. The sulphate source of these waters could either be related to seawater or to the dissolution of evaporites of Upper Triassic to Upper Jurassic age, a hypothesis compatible with Sr isotope data. The main source of reduced sulphur for sulphide precipitation was thus related to the reduction of sulphate, although a small contribution of H_2S from the basinal brines cannot be discounted. Sulphides precipitated when metal-carrying brines encountered the H_2S in the Permo-Triassic reservoirs.

It is interesting to point out that in Villabona-Arlós the mixing occurred within carbonates overlying marls-limestones of Permo-Triassic age, whereas in Berbes the surficial fluids were hosted in piedmont breccias situated at the bottom of the Permo-Triassic section, that are related to the erosion of the Paleozoic basement. These different lithologies point to a shallower origin for the fluorite deposits in Villabona, favouring cooler temperatures and BSR reduction.

The variability of fluid sources in the studied deposits can be also recognized during barite precipitation. Assuming isotopic equilibrium between sulphate and water and a $T = 140^{\circ}\text{C}$, the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid during barite precipitation at Caravia-Berbes (BA1) would range between +3.0 and +6.0‰, suggesting the presence basinal fluids. In contrast, in Villabona-Arlós, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ values range from -0.8 to +1.3‰ (assuming a deposition temperature of 90°C , similar to that obtained in fluorite), pointing to a system dominated by fluids of surficial origin. As mixing between sulphate-rich and Ba-bearing solutions is the most common process for barite precipitation, the higher $\delta^{18}\text{O}$ of barite in Berbes (BA1) could reflect a mixing dominated by the isotopically heavier component (basinal fluid) whereas in Villabona the late stage barite (BA2) could result from a mixing dominated by the ^{16}O -enriched component (surficial fluid). Therefore, different proportions of the end-members during mixing could be a possible explanation for the regional-scale differences in the fluid chemistry of the fluids involved in the formation of the Asturian fluorite deposits.

The amount of sulphides and sulphates (barite) in the Asturian fluorite deposits is small in spite of the presence of high concentration of dissolved metals (Pb, Zn, Fe...) in the hydrothermal fluids. Therefore, the limiting factor for the presence of sulphides was probably the availability of reduced sulphur. The amount of H_2S generated by sulphate reduction processes (either TSR or BSR) depends on the amount and availability of sulphate and organic matter. Therefore, as organic matter is present in all the studied deposits the availability of sulphate was probably the limiting factor affecting the amount of precipitated barite and sulphides, and it is therefore not surprising that sulphate $\delta^{34}\text{S}$ shows marked closed system behaviour.

Precipitation causes and mechanisms

Although the economically most important deposits are stratabound, fluorite is also found as vein fillings in fractures. In some cases these are listric faults developed in the Paleozoic basement (i.e. Villabona-Arlós, Caravia-Berbes) which probably acted as conduits for the metalliferous brines (fluid B) that moved up towards the surface. Fluorite deposition took place when basin derived brines mixed with saline waters (fluid A) present in the Permo-Triassic age rocks (breccias, carbonates, sandstones and marls), unconformably deposited over the Paleozoic basement.

Fluorite mineralization at Villabona-Arlós took place between Late Triassic and Late Jurassic (185 ± 28 Ma) times. The stratigraphic record indicates that during this period the Caravia-Berbes and Villabona-Arlós districts were located at the eastern and western margins, respectively of the Permo-Triassic-Jurassic basin and that La Collada district was very close to its south-central limit. In addition, Caravia-Berbes lay close to the depocenter of the Permian basin (Viñón area). Therefore, although temperature gradients and metal contents of fluids vary gradually from the Eastern edge of the basin towards the Western one, it seems implausible that a single hydrothermal system moved in this direction within the basin as there is no evidence of possible driving forces. Alternatively, fluid differences at the district scale could be due to the existence of separate but simultaneous hydrothermal circulation conduits (open fractures-active faults). Thus, fluids may have reached different depths and different temperatures, but acquired a similar composition, following the major faults present at the margins of the basin.

It seems that in Asturias the same fault system may have acted, at different times, as a conduit for down-flow of cool fluids as well as for return upwards flow of heated fluids. Nevertheless, here the fluid movement and mineralization seem to be related to *rifting* (thermal) events during Jurassic times, which triggered the reactivation of normal faults favouring the movement of fluids. This model is also consistent with the similarity in geodynamic setting of other fluorite-rich districts in Europe such as the North Pennine Orefield, where mineralization was generated during the Permian extension (Cann and Banks, 2001; Bouch et al. 2006), or the Chaillac deposit (Massif Central, France), which was associated with a widespread hydrothermal activity related to rifting stages during the opening of the Atlantic Ocean, from Early Jurassic to Upper Cretaceous times (Sizaret et al. 2004).

The origin of fluorine in Asturias remains an unresolved question. Garcia Iglesias and Loredó (1994) suggested that a possible source of F could be the volcanic rocks (trachyandesites) outcropping at the depocenter of the Permo-Triassic basin, near Viñón. In order to know the role of trachyandesites as a potential source of F, a mass balance calculation has been performed. Considering a F concentration in the rocks between 120 - 370 ppm (Green, 1982; Perini et al. 2004), between 21 and 7 km³ of rock respectively would have been necessary in order to precipitate the 15 Mt of fluorite

(extracted plus estimated reserves) assuming a 100% of leaching efficiency. This volume would correspond to a 40 m thick layer of trachyandesite (the thickest outcrop at Viñón) with a surface area of 25 x 20 km² or 6 x 3 km², respectively.

Those are reasonable figures given the extension of the outcropping surface of the trachyandesites within the Mesozoic basin. Given the position of the volcanic rocks in the sedimentary sequence and their location at the depocenter of the Permian basin, the down-flow of the mineralizing brine should be concentrated in the basin area containing the volcanic rocks. These observations suggest that the up-flow movement of the fluids would be both towards the E (Caravia-Berbes area) and towards the W (La Collada and Villabona-Arlós areas). The fact that in Villabona-Arlós, T_h of fluid inclusions are lower compared to Caravia-Berbes and La Collada could result from the longer distance travelled by the fluids from the main recharge area, probably situated around the Viñón area.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	3
1.2.- OBJETIVOS.....	5

PARTE I: METODOLOGÍA

2.- METODOLOGÍA	9
2.1.- SELECCIÓN DE MUESTRAS	9
2.2.- MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA Y REFLEJADA	10
2.3.- MICROTERMOMETRÍA.....	10
2.4.- ANÁLISIS DE IONES EN MUESTRA TOTAL (CRUSH-LEACH)	14
2.5.- ABLACIÓN LÁSER ICP-MS	18
2.6.- GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS	24
2.7.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS.....	24
2.8.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES	27
2.9.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS DE HE.....	29

PARTE II: YACIMIENTOS DE FLUORITA

3.- CONTEXTO GEOLÓGICO.....	33
3.1. MARCO GEOGRÁFICO.....	33
3.2.- GEOLOGÍA REGIONAL.....	33
3.2.1.- Secuencia pre-orogénica.....	36
3.2.2.- Secuencia sinorogénica.....	37
3.2.3.- Cobretera Mesozoico-Terciaria.....	42
3.2.4.- Aspectos Tectónicos.....	46

4. LAS MINERALIZACIONES.....	51
4.1.- DISTRITO DE CARAVIA-BERBES.....	51
4.1.1. Situación geográfica.....	51
4.1.2. Estructura y disposición de la mineralización.....	52
4.2.- DISTRITO DE LA COLLADA.....	58
4.2.1. Situación geográfica.....	58
4.2.2. Estructura y disposición de la mineralización.....	58
4.3. DISTRITO DE VILLABONA-ARLÓS.....	62
4.3.1. Situación geográfica.....	62
4.3.2. Estructura y disposición de la mineralización.....	63
4.4. PARAGÉNESIS Y SUCESIÓN MINERAL.....	68
5.- ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS	81
5.1.- TIPOS DE INCLUSIONES FLUIDAS Y CRONOLOGÍA.....	81
5.2.- RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	85
5.2.1.- Microtermometría.....	85
5.2.2.- Análisis de iones en roca total.....	95
5.2.3.- Análisis de Ablación Láser ICP-MS.....	100
6.-GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS	105
7.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS.....	109
7.1.- DATACIÓN MEDIANTE Sm-Nd	109
7.2.- ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS DE Sr.....	111
8.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES.....	115
8.1.- CARBONATOS	115
8.2.- CUARZO	117
8.3.- BARITA Y SULFUROS	119
9.- GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS DE HE.....	123

PARTE III: DISCUSIÓN

10.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	129
10.1.- CONDICIONES DE TRANSPORTE Y PRECIPITACIÓN DE LA MINERALIZACIÓN.....	129
10.2.- CAUSAS Y MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS Y BARITA.....	133
10.3.- ORIGEN DE LOS FLUIDOS. MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE MEZCLA.	137
10.3.1. Carbonatos.....	137
10.3.2. Cuarzo.....	141
10.3.3. Elementos de las Tierras Raras.....	142
10.4.- EDAD Y EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS EN LA CUENCA.....	145
10.5.- ORIGEN DEL FLÚOR.....	148
10.6.- ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS CON OTROS YACIMIENTOS DE F-Ba SEMEJANTES	149
11.- MODELO GENÉTICO	155

PARTE IV: CONCLUSIONES

12.- CONCLUSIONES - CONCLUSIONS	161
--	------------

PARTE V: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

13.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
--	------------

1. INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de Fluorita-Barita en rocas carbonatadas, como los del sur de Illinois - Kentucky, Sweetwater en Tennessee, ambos en Estados Unidos, los Peninos en Inglaterra o los del Macizo Central Francés se consideran un subtipo o una variante de los yacimientos comúnmente clasificados como tipo Mississippi Valley (MVT), hasta el punto de quedar excluidos de los estudios sobre depósitos Pb-Zn típicos MVT (Leach y Sangster, 1993). Constituyen en todo el mundo un grupo homogéneo de yacimientos que, además de su posible interés económico para la obtención de F o de cristales de fluorita para el coleccionismo, tienen un registro muy bien conservado de inclusiones fluidas particularmente aptas para el estudio geoquímico de fluidos mineralizadores.

En la parte oriental de Asturias se encuentra un importante distrito minero de fluorita del tipo MVT, que ha sido objeto de explotación desde 1906. Así mismo, algunos ejemplares de fluorita, barita y calcita que se exhiben en los mejores museos del mundo y que tienen un importante valor patrimonial, se han obtenido de las minas asturianas. Están muy cotizados los espectaculares cristales violetas o azules, cúbicos con aristas biseladas, de fluorita de La Collada o las fluoritas amarillas asociadas a escalenoedros de calcita de Villabona-Arlós, por poner algunos ejemplos. Tampoco hay que olvidar los cristales bipiramidales, transparentes, de cuarzo de Caravia-Berbes, que contienen inclusiones fluidas de hidrocarburos observables a simple vista y que son objeto constante de los buscadores de minerales.

Este distrito de F (Ba) asturiano se escogió como objeto de esta Tesis Doctoral porque, a pesar de ser uno de los distritos mineros de flúor más importante a nivel europeo, no existe un modelo claro sobre su origen y, ofrece las condiciones de muestreo y observación necesarias para la realización del trabajo. Además, los últimos estudios exhaustivos sobre estos depósitos se habían efectuado hace mas de 20 años (Loredo y García Iglesias, 1984). Alguna publicación posterior (García Iglesias y Loredo 1994) es sólo recopilación de los anteriores. Por ello se planteó el estudio de estas mineralizaciones de fluorita con metodologías y técnicas actuales. Se escogieron minas en explotación de los tres distritos principales, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, en las que se pudiera realizar un muestreo representativo de toda la zona.

Los avances en las técnicas geoquímicas y mineralógicas permiten, actualmente, alcanzar resultados científicos impensables hace unos años. El primer objetivo que se planteó en este trabajo fue la determinación de la edad de las mineralizaciones, pues se trata de un dato imprescindible para situarlas en su contexto geotectónico. Posteriormente, los fluidos atrapados en inclusiones fluidas han sido caracterizados geoquímicamente mediante Microtermometría, Ablación Láser ICP-MS y Crush-leach. Las numerosas inclusiones fluidas de tamaño espectacular en fluorita han posibilitado medidas muy precisas de parámetros microtermométricos, con objeto de determinar con exactitud la salinidad y la temperatura, así como el sistema al que pertenecen los fluidos mineralizadores. Los análisis “crush-leach” en roca total han sido particularmente reveladores sobre los mecanismos de precipitación mineral y los de Láser ICP-MS, por otra parte muy novedosos, sobre los metales transportados en solución. Análisis de isótopos radiogénicos y estables, así como isótopos de He, han aportado datos sobre el origen y circulación de los fluidos. Con la interpretación de los datos obtenidos se ha establecido un modelo de evolución de los fluidos en la cuenca sedimentaria, que integra los episodios mineralizadores en la geología del área.

Tal y como se indica en la memoria, no se han podido alcanzar ciertos objetivos inicialmente previstos, algunos, como por ejemplo la datación de todas las mineralizaciones, a causa de limitaciones técnicas. En fluoritas de Caravia-Berbes o La Collada la escasa proporción de Nd no ha permitido las determinaciones isotópicas, por lo que solo se ha podido datar la fluorita amarilla de Villabona-Arlós. Se considera esta datación un logro importante a la espera de que sea posible mejorar los límites de detección de la técnica. Otros problemas han derivado de la obtención de muestras, como por ejemplo la escasez de inclusiones fluidas con hidrocarburos en fluorita. Todo ello nos anima a continuar con este tema en un futuro y de este modo revisar aquellos aspectos que hayan podido quedar incompletos.

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el marco del proyecto de investigación I+D BTE2003-01346 y en el de un equipo de investigadores dirigidos por el Dr. E.Cardellach (Universidad Autónoma de Barcelona). Han sido imprescindibles las estancias realizadas en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds y en el centro SUERC de Eastkilbride, Glasgow (Gran Bretaña), ya que ambos

Grupos de Investigación desarrollan trabajos sobre el origen y evolución de fluidos en cuencas sedimentarias, comparables a la cuenca asturiana.

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

En Asturias se conocen cerca de 40 localidades con mineralizaciones de fluorita que, desde el punto de vista geológico, responden todas a un mismo modelo. Son comúnmente denominadas de tipo “Mississippi Valley” (MVT) y se caracterizan por la presencia de mineralizaciones, generalmente estratiformes, de fluorita, barita, calcita y sulfuros de plomo, zinc, cobre. Suelen estar encajadas en rocas carbonatadas, y es frecuente encontrar en su proximidad depósitos de carbón, gas o petróleo (Paniagua et al. 1998).

En Asturias las mineralizaciones de fluorita se pueden agrupar en dos tipos (García Iglesias et al.1994):

1. Yacimientos mayoritariamente estratoligados, y relacionados con la discordancia existente entre el zócalo Paleozoico y la cobertera Permotriásica.
2. Yacimientos filonianos en fracturas del paleozoico sin relación aparente con la discordancia.

En el primer grupo, al que pertenecen los distritos de Caravia-Berbes, La Collada, y Villabona-Arlós, se puede encontrar tanto filones como capas y mantos y son los que tienen mayor importancia económica. El segundo grupo, en el que se agrupan el resto de los distritos mineros, lo forman únicamente filones.

A escala regional, existe relación espacial entre algunos de los yacimientos significativos de fluorita, tales como Villabona-Arlós y La Collada, y una importante estructura, la falla de Ventaniella con dirección (NO-SE), que afectó a las estructuras anteriores en tiempos tardihercínicos (García Iglesias y Loredó, 1994). También podemos relacionar los distritos de Villabona-Arlós y La Collada con otra importante estructura de dirección (E-O), la denominada “Falla Intermedia” o “Llanera” (García Iglesias y Loredó, 1992).

Los primeros trabajos que se realizaron sobre los fluidos en los yacimientos de fluorita asturianos tuvieron lugar durante los años 70 y 80 (García Iglesias et al., 1976, 1977,

1978, 1982 y Tejerina et al. 1980), que fueron finalmente resumidos por García Iglesias y Loredó (1994). En estos trabajos se estudia la geología, la mineralogía y los fluidos mineralizadores sugiriéndose, desde un punto de vista genético que son yacimientos afines a los denominados de tipo Mississippi Valley. Se apunta también en estos trabajos la posible relación del vulcanismo regional existente como fuente del flúor. De acuerdo con estos autores, los fluidos responsables de la mineralización lixiviaron el F de las rocas volcánicas de edad Pérmica y depositaron la fluorita a temperaturas entre 120 y 150°C durante un proceso de mezcla entre soluciones con salinidades contrastadas.

Los distritos de Caravia-Berbes y La Collada presentan características comunes entre sí y diferencias resaltables respecto al distrito de Villabona-Arlós. En los dos primeros el color de la fluorita puede ser desde incolora a violeta. En cambio en Villabona-Arlós la fluorita se presenta casi exclusivamente de color amarillo. Así mismo, los datos de inclusiones fluidas existentes (García Iglesias, 1994) indican temperaturas similares (Th: 120 a 160°C) para los distritos de Caravia-Berbes y La Collada, claramente más elevadas que las de Villabona-Arlós (Th: 60 a 100°C).

Finalmente hay que resaltar la presencia de hidrocarburos líquidos en las inclusiones fluidas de fluorita (García Iglesias, 1976, 1977, 1978 y 1994) y cuarzo del distrito de Caravia-Berbes (Arcos y Tornos, 1997). En base a la posible relación entre los hidrocarburos atrapados en inclusiones fluidas del distrito de Caravia-Berbes y los indicios de hidrocarburos en materiales de edad mesozoica, García Iglesias y Loredó (1994) sugieren una posible edad liásica para estos depósitos.

González Laguna et al. (1996) realizan el último trabajo hasta el momento sobre estas mineralizaciones. En él se realizan análisis de iones (crush-leach) de los que se obtienen unas relaciones Cl/Br-Na/Br, que indican una importante interacción roca-fluido y la posible relación con la disolución de evaporitas en el distrito de Caravia-Berbes. En cambio, en el distrito de La Collada los datos de crush-leach sugieren un origen marino de estos fluidos, ya que las relaciones Cl/Na-Na/Br están próximas a los valores que presenta el agua del mar.

1.2 OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral tiene como principal objetivo caracterizar desde un punto de vista mineralógico y geoquímico las mineralizaciones de F-Ba de los tres principales distritos asturianos, relacionadas con la discordancia entre zócalo Paleozoico y cobertera Permotriásica, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós y así, elaborar un modelo conceptual que permita explicar su origen y, por lo tanto, los mecanismos de transporte y precipitación.

Para poder abordar este objetivo general, se plantean una serie de objetivos concretos:

- Caracterización petrográfica y mineralógica de las muestras obtenidas en los yacimientos, con el fin de establecer una secuencia paragenética, condiciones de formación de los minerales y su evolución.
- Estudio de inclusiones fluidas en dichos minerales para definir los distintos fluidos mineralizadores y obtener datos de salinidad y temperaturas de homogeneización de los mismos. Determinación de posibles mecanismos de precipitación.
- Análisis de iones (Cl, Br, Na y K) en muestras de fluorita, calcita, barita y cuarzo, con el fin de establecer posibles orígenes de la salinidad de los fluidos.
- Análisis de la concentración de metales (Zn, Pb, Cu, Fe) en inclusiones fluidas de fluorita y cuarzo, así como de otros de otros elementos (Mg, K, Ca, Ba).
- Datación de los depósitos con objeto de encuadrar el origen y circulación de los fluidos en su edad de formación.
- Análisis de la concentración de elementos de tierras raras (REE), Sr e isótopos estables (C, O y S) con el fin de obtener información sobre las condiciones físico-químicas que ocurren durante la precipitación, las interacciones con rocas encajantes, temperatura y origen de los fluidos.
- Análisis de isótopos de He en fluorita y sulfuros para identificar posibles contribuciones mantélicas en los fluidos responsables de la mineralización.
- Discusión sobre modelos de transporte y precipitación de la fluorita y su comparación con otros yacimientos semejantes.
- Construcción de un modelo genético conceptual para las mineralizaciones asturianas.

PARTE I: METODOLOGÍA



2. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos previstos en este trabajo, se realizaron una serie de muestreos representativos de las mineralizaciones F-Ba más importantes en la región Asturiana. Sobre las muestras obtenidas, se aplicaron una serie de técnicas de laboratorio que se encuentran resumidas en la Tabla 1.

2.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

Las muestras estudiadas proceden de diferentes afloramientos y minas de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (Figs 3.1 y 3.2).

Para garantizar la representatividad del muestreo, éste se ha realizado en función de los siguientes parámetros:

- (i) Morfología y color de los principales minerales incluidos en la paragénesis: fluorita, cuarzo, calcita y barita. Para el estudio de inclusiones fluidas se seleccionaron ejemplares bien cristalizados de tamaño centimétrico.
- (ii) Tipo de mineralización (estratoligada o filoniana) así como su relación con la discordancia Permo-Carbonífera y la roca encajante (Triásico o Paleozoico). Además se ha realizado un muestreo regional de rocas para su análisis petrológico y geoquímico, con objeto de situar las mineralizaciones en su contexto geológico.

La nomenclatura empleada para estas muestras ha sido la siguiente:

- (i) Iniciales del distrito al que pertenecen; BE distrito de Caravia-Berbes, CO distrito de La Collada y VI distrito de Villabona-Arlós.
- (ii) Año en el que se realizó el muestreo: (03) para la campaña del 2003, (04) para la del 2004 y (05) para la del 2005.
- (iii) Número correspondiente al orden en que fue recogida la muestra.

Las muestras recogidas durante la campaña del 2003 pertenecen a diferentes afloramientos de la zona de Caravia-Berbes (BE-03-), las del año 2004 a las minas La Collada (CO-04-) y Moscona (VI-04-) y las del año 2005 corresponden, en su mayoría a la mina Emilio (BE-05- 1 al 21) y a otros filones de fluorita y calcita del distrito de Caravia-Berbes (BE-05-21 al 28).

2.2 MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA Y REFLEJADA

La caracterización petrográfica y mineralógica de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía óptica transmitida y reflejada sobre láminas transparentes pulidas. Se realizó en un microscopio de luz transmitida y reflejada modelo Zeiss® Axiophot Pol D-7082 Oberkochen. Las fotografías fueron tomadas mediante el uso de un microscopio binocular de luz transmitida Nikon® Labophot-2 POL con cámara MOTICAM 1300 y software MOTIC Images Advanced 3.1. Estos equipos pertenecen al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Las láminas y probetas se realizaron en el laboratorio de preparación de muestras del citado departamento así como en la Universidad Autónoma de Barcelona.

2.3 MICROTERMOMETRÍA

La microtermometría es una técnica no destructiva que se basa en el estudio de las inclusiones fluidas, es decir, de pequeñas proporciones de fluido que han quedado atrapadas en los cristales de algunos minerales, debido a defectos en su crecimiento.

El estudio de las inclusiones fluidas atrapadas en minerales como cuarzo, fluorita, calcita y barita entre otros, permite definir y caracterizar los fluidos que en algún momento y durante un determinado proceso geológico, percolaron un sistema y dieron lugar a la formación de los minerales que las contienen.

El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas se basa en dos principios fundamentales:

- (i) El fluido atrapado en estas inclusiones constituye una muestra representativa del fluido presente en la roca en el momento del atrapamiento.
- (ii) Las inclusiones fluidas no han sufrido cambios composicionales y/o de volumen, después de su atrapamiento, pues han evolucionado como sistemas cerrados desde el momento de su formación.

A veces, es difícil distinguir qué inclusiones cumplen estos preceptos y cuales han sufrido modificaciones en etapas posteriores a su atrapamiento. Entre ellas cabría destacar sobre todo los procesos de reequilibración o difusión. Para realizar un estudio de

paleofluidos hay que preseleccionar inclusiones no modificadas, y un número de ellas elevado para que los datos obtenidos sean estadísticamente válidos, aunque es frecuente encontrar tipos de fluidos muy poco representados, y donde no es posible más que el estudio de un número reducido de inclusiones.

Las inclusiones fluidas se pueden clasificar en función de las relaciones genéticas que guardan con el mineral (Fig. 2.1):

- *Inclusiones Primarias (P)*: El atrapamiento de estas inclusiones se produce durante el crecimiento del cristal. Se identifican por su disposición en planos paralelos a las caras del cristal que las contiene o por aparecer de manera aislada. Presentan morfologías variadas pero las formas redondeadas y en forma de cristal negativo son las más frecuentes. Estas inclusiones son las más representativas de las condiciones termodinámicas que existían en el momento del atrapamiento.

- *Inclusiones Secundarias (S)*: El atrapamiento de estas inclusiones se ha tenido lugar después de la formación del mismo. Generalmente estas inclusiones contienen fluidos que han quedado atrapados en fracturas generadas por esfuerzos mecánicos o térmicos y que posteriormente han sido selladas. De estas inclusiones podemos obtener información de los fluidos que percolaron el sistema en etapas posteriores a la formación del mismo. Suelen presentar morfologías irregulares.

- *Inclusiones Pseudosecundarias (PS)*: Se originan de la misma manera que las secundarias, es decir, en fracturas. Pero en este caso las fracturas se producen antes de que el cristal termine su crecimiento. Presentan morfologías regulares.

La identificación de los distintos tipos de inclusiones es un proceso esencial para la posterior interpretación de los datos obtenidos mediante cualquier técnica. En general, el reconocimiento de las inclusiones secundarias es más sencillo que el de las primarias o pseudosecundarias.

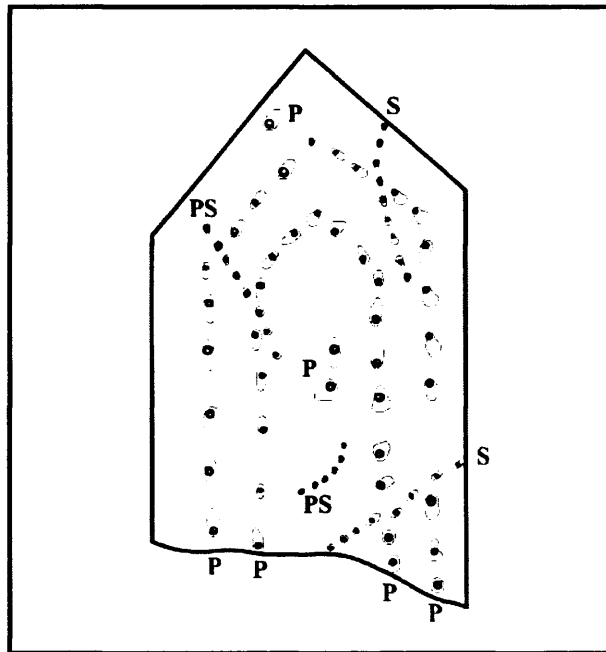


Fig. 2.1. Distribución idealizada de los distintos tipos de inclusiones (P, S y PS) en un cristal de cuarzo (Sheperd et al., 1985).

También se pueden clasificar las inclusiones en función de la composición y del número de fases minerales que presentan a temperatura ambiente. De esta manera, las inclusiones fluidas pueden ser:

- *Monofásicas*: Presentan una única fase, líquido, sólido o gas.
- *Bifásicas*: Presentan dos fases, por ejemplo, líquido + vapor o líquido 1 + líquido 2.
- *Trifásicas*: Presentan tres fases, que pueden ser líquido + vapor + sólido, vapor + líquido 1 + líquido 2 u otras.
- *Polifásicas*: Presentan mayor número de fases.

El estudio microtermométrico consiste en la observación y medición de las temperaturas a las que se producen los distintos cambios de fase que sufre el fluido atrapado en la inclusión. Para ello, se somete a las inclusiones a procesos controlados de enfriamiento y calentamiento entre -180 y 600 °C. Para que el proceso sea efectivo, es necesario que las inclusiones se comporten como sistemas cerrados durante el proceso, ya que es frecuente encontrar fenómenos de metaestabilidad que se aprecian a la hora de recuperar la temperatura después del enfriamiento o del calentamiento, cuando los cambios de fases suceden a temperaturas mayores o inferiores de lo que deberían.

Los procesos más importantes que modifican una inclusión son los que afectan a su estanqueidad durante el calentamiento ya que se pueden producir fenómenos de *decrepitación* (rotura de la inclusión) y *reequilibrio* al calentar la inclusión por encima de su temperatura de homogeneización (T_h), de este modo, la expansión térmica del fluido puede deformar de la cavidad de la inclusión, aumentando su volumen. Si la deformación es permanente, la inclusión aumentará su T_h , dejando ésta de ser representativa de la original.

Para aplicar esta técnica, es necesario elaborar láminas gruesas (300 μm), doblemente pulidas, del mineral. En primer lugar se localizan y clasifican petrográficamente distintos tipos de inclusiones mediante un microscopio óptico de luz transmitida y a continuación se realiza el estudio microtermométrico en una platina calentadora – refrigeradora. En este caso se ha utilizado un equipo Linkam constituido por un microscopio Olympus BH-2, provisto de un objetivo de larga distancia focal ($\times 80$), un vídeo Sony SVO-140PA, un programador Linkam TMS 92, un sistema de enfriamiento Linkam LNP2, un sistema de videotexto Linkam 232 y una platina Linkam THMSG 600, con un rango de temperaturas de -196 a 600°C . Las rampas que regulan las temperaturas de calentamiento y enfriamiento son controladas por el programa informático Link para Windows, versión 1.1 (England). Para la calibración se han utilizado distintos patrones, tales como el Tolueno (-95°C), inclusiones naturales de CO_2 en topacio (-56.6°C) e inclusiones sintéticas de referencia de agua destilada (0.015°C) sintetizadas en el CREGU (Nancy, Francia). Para calibrar el proceso de calentamiento se han utilizado patrones de temperatura de fusión conocida de la casa MERCK. Los análisis microtermométricos se llevaron a cabo en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid.

Los fluidos naturales no están compuestos únicamente por agua pura sino que corresponden a soluciones salinas. Las especies iónicas más comunes son NaCl mayormente y otras como KCl , CaCl_2 y MgCl_2 y se concentran sobre todo en fase líquida. Estos sistemas acuosos salinos se caracterizan por presentar un mínimo eutéctico, que es propio de cada mezcla y por la presencia, a bajas temperaturas, de hidratos de sal (hidrohalita) coexistiendo con el hielo. Incluso, en el caso de soluciones muy saturadas se pueden encontrar a temperatura ambiente cristales de cloruros del catión correspondiente (halita, silvina, etc.). Los sistemas que contienen CaCl_2 se

caracterizan por una temperatura eutéctica extremadamente baja y por la presencia de antarticitita ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a temperatura subsólidos (Crawford, 1981).

La temperatura de fusión del primer cristal de hielo (T^a eutéctica, T_e) indica el tipo de iones presentes en la inclusión y caracteriza el tipo de sistema al que pertenece el fluido y la temperatura de fusión del último cristal de hielo (T_f) permite calcular la salinidad en % peso eq. NaCl mediante las ecuaciones de Bodnar (1993). La temperatura de fusión de los hidratos de sal formados durante el enfriamiento permite a su vez calcular en algunos casos las proporciones de iones disueltos (Naden, 1996).

Posteriormente, se mide la temperatura a la cual las distintas fases presentes en la inclusión homogeneizan en una sola (T_h), lo que puede ocurrir en líquido o en vapor. La temperatura de homogeneización final, es al menos, la temperatura mínima de atrapamiento de la inclusión, que en determinados casos puede coincidir con la real.

Se han analizado 470 inclusiones fluidas (Tabla 1) distribuidas entre las distintas variedades de fluorita, así como en cuarzo, calcita y barita de los distritos estudiados.

2.4 ANÁLISIS DE IONES EN INCLUSIONES FLUIDAS (CRUSH LEACH)

El análisis de iones en muestra total es una metodología de uso frecuente en inclusiones fluidas, ya que permite obtener información acerca del origen de los solutos disueltos. Para ello se analizan elementos tales como Cl, Br, Na, K, y Li, y se comparan las relaciones iónicas Cl/Br, Na/Br, Na/Cl, Na/K y Na/Li. La técnica utilizada para extraer las soluciones de las inclusiones fluidas es el denominado “crush-leach”, que se basa en la trituración de la muestra y posterior lixiviación de los fluidos liberados.

Para la realización de un estudio mediante “crush-leach” hay que procurar triturar una zona del cristal con un solo tipo de inclusiones y conocer la salinidad del sistema. Por lo tanto, es imprescindible delimitar zonas del cristal idóneas y realizar un estudio microtermométrico previo. La zona seleccionada debe contener inclusiones fundamentalmente primarias ya que la presencia de inclusiones secundarias puede contaminar los resultados, sobre todo si pertenecen a un fluido de distinto quimismo y/o salinidad. Estos factores complican en gran medida la selección de las muestras. Otro de los problemas puede ser la escasez de muestra, que se solventa si la densidad de

inclusiones es importante. Los avances tecnológicos son constantes y están consiguiendo reducir significativamente la cantidad de muestra necesaria para cada medida. Así, esta técnica requiere normalmente entre 2 y 5 gr. de muestra seleccionada y purificada (Botrell et al., 1988), aunque si la densidad de inclusiones es grande, a veces es suficiente con una cantidad de 0.1 gr (Banks & Yardley, 1992).

El procedimiento analítico (Botrell, et al., 1988, Banks & Yardley, 1992, Yardley et al., 1993), comienza con la selección de las muestras; en este caso fluorita, cuarzo, calcita y barita. La separación de los granos se realizó manualmente y se seleccionaron aquellos trozos que presentaban inclusiones fluidas adecuadas con ayuda de una lupa binocular. Antes de la trituración se purificaron las superficies de los granos realizando varios lavados con agua destilada y se secaron en una estufa durante un día. El siguiente paso fue la trituración de las muestras con un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de polvo. A cada muestra triturada se le añadieron entre 5 y 6 ml de agua 18.2 MΩ. Los aniones Cl^- , Br^- , F^- y SO_4^{2-} se analizaron mediante cromatografía de iones, Dionex LC20 (Fig.2.2). Los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ fueron analizados mediante espectrometría de emisión de llama. En este caso, además del agua 18.2 MΩ se le añadió una solución ácida de cloruro de lantano (LaCl_3) para evitar la posible ionización de los cationes.

Los análisis de “crush-leach” realizados en este trabajo, así como el posterior tratamiento de datos, ha sido llevado a cabo en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra).

La mayoría de las soluciones salinas en la naturaleza son producto de la evaporación del agua del mar o de la disolución de evaporitas marinas, orígenes que presentan diferentes firmas Cl/Br y Na/Br . Durante la evaporación, las relaciones Cl/Br y Na/Br en el agua del mar permanecen constantes hasta que precipita halita, momento en el cual comienzan a disminuir, ya que el Br no entra a formar parte de las fases salinas sólidas (Banks et al., 1991). Debido a esto, la firma marina de Br en las fases que precipitan no se modifica por aportes de agua meteórica a la cuenca (Kesler et al., 1995; Kesler et al., 1996), por ejemplo, pero sí lo haría por interacción con las rocas encajantes.



Fig. 2.2. Imágenes del equipo de cromatografía de iones del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra).

Las tendencias principales que pueden definir las muestras analizadas, en relación con el agua del mar y la disolución de la halita, son las siguientes:

- i) Solutos concentrados por evaporación de agua de mar. Aquí el Br se comporta como elemento incompatible y se concentra en la salmuera residual (Carpenter, 1978; McCaffrey et al., 1987) por lo que las relaciones Na/Br y Cl/Br disminuyen.
- ii) Solutos concentrados por disolución de halita. Las soluciones quedan enriquecidas en Na y Cl, por lo que ambas relaciones aumentan (Kesler et al., 1996).
- iii) Intercambio catiónico. Si aparece un aumento significativo de Na y/o Ca podría significar un intercambio con minerales sódico-cálcicos, tales como feldespatos, micas o carbonatos. Esto se produce por contaminación de las soluciones por interacción con la roca caja, por falta de pureza en el tratamiento de las muestras o por contaminación física con posibles minerales atrapados en las inclusiones fluidas.

Para el análisis de muestra total se han utilizado muestras de fluorita, calcita, barita y cuarzo de los tres distritos estudiados (Tabla 1).

TÉCNICA UTILIZADA	MINERAL	Nº DE MUESTRAS	LABORATORIO
Microtermometría	Fluorita Cuarzo Calcita Barita	470 (inclusiones)	Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM).
Análisis de iones en inclusiones fluidas (Crush-leach)	Fluorita Cuarzo Calcita Barita	27 8 10 7	Dpto. de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra)
Ablación Láser –ICP-MS en inclusiones fluidas	Fluorita Cuarzo	280 80 (análisis)	Dpto. de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra)
Geoquímica de Tierras Raras	Fluorita Roca volcánica	15 2	Laboratorios Ltd. (ACTLABS), Canadá.
Geoquímica de isótopos radiogénicos:			
Nd	Fluorita	14	CAI de Geocronología
	Fluorita	27	Facultad de Ciencias Geológicas.
Sr	Calcita	15	Universidad Complutense
	Dolomita	3	(Madrid)
	Barita	7	UCM.
	Roca volcánica	1	
Rb	Roca volcánica	1	
Geoquímica de isótopos estables:			
$\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$	Calcita	31	Servicios Científico-Técnicos de UAB
	Dolomita	6	
$\delta^{18}\text{O}$	Cuarzo	10	SUERC. Eastkilbride (Glasgow)
$\delta^{18}\text{O}$	Barita	11	Servicios Científico-Técnicos de UAB
	Sulfuros	10	SUERC. Eastkilbride (Glasgow)
	Barita	9	
$\delta^{34}\text{S}$	Sulfuros	6	Servicios Científico-Técnicos de UAB
	Barita	19	
Geoquímica de isótopos de He:	Fluorita	4	SUERC. Eastkilbride (Glasgow)
	Sulfuros	6	

Tabla 1. Resumen de las técnicas utilizadas para la realización de este trabajo.

2.5 ABLACIÓN LASER –ICP-MS EN INCLUSIONES FLUIDAS

La técnica de ablación por láser y espectrometría de masas con fuente ICP (Induced Coupled Plasma) es una herramienta muy útil y versátil en la medida de elementos mayores, menores y traza en las inclusiones fluidas de los minerales. La elevada resolución espacial del láser junto con su gran sensibilidad, límites de detección bajos y la posibilidad de realizar análisis de multi-elementos mediante ICP-MS, hacen de esta técnica un método ideal para la realización de análisis químicos de materiales geológicos, necesitando una mínima preparación de las muestras (Jackson et al., 1992; Fryer et al., 1995; Norman et al., 1998; Durrant, 1999; Heinrich et al., 2003). Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada y aplicada en el análisis de minerales, vidrios e inclusiones y se utiliza cada vez más en análisis de los elementos traza de las inclusiones fluidas.

Estudios recientes, sobre esta técnica, han obtenido importantes revelaciones sobre procesos de circulación de fluidos en la corteza, especialmente los asociados a depósitos minerales (Ulrich et al., 1999, 2001, 2002; Muller et al., 2001; Audétat et al., 2000a, 2000b; Audétat and Petke, 2003; Appold et al., 2004; Gagnon et al., 2004; Rusk et al., 2004; Stoffel et al., 2004). Sin embargo, el procedimiento analítico presenta dificultades para el análisis de las inclusiones fluidas, principalmente la posibilidad de que el láser actúe sobre la matriz del material, aunque también el fraccionamiento de los elementos, ya sea por calentamiento o por condensación de partículas, durante la ablación. Estos problemas pueden solucionarse: (1) mediante el uso de un láser de 193 nmArF (Günther et al., 1997; Günther and Heinrich, 1999a); (2) mediante la elección de la irradiación del láser y velocidad de pulso adecuadas; (3) mediante el uso de He como gas conductor; (4) mediante la mezcla de He con Ar antes de su entrada en el ICP (Günther and Heinrich, 1999b). Todos estos aspectos sobre el LA-ICP-MS se encuentran resumidos en el trabajo de Heinrich et al., 2003.

Las muestras utilizadas para esta técnica deben ser cortadas y doblemente pulidas, para facilitar el acceso del láser a las inclusiones. La posición óptima para las inclusiones es de 20 – 30 μm por debajo de la superficie de la matriz, pues a esa profundidad la inclusión puede ser alcanzada en pocos segundos y no se pierde tiempo de análisis que podría influir en los resultados.

Los análisis se realizaron en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds (Inglaterra).

Sobre las inclusiones fluidas se aplicó un láser (Fig 2.3 y 2.4 A y B) GeoLas Q Plus (ArF, 193 nm, Microlas, Göttingen, Germany). El material resultante de la ablación es transportado desde una cámara cilíndrica (Fig 2.4 C y D) de 5 mm de altura y un diámetro de 57 mm (13 m² aprox.) mediante un flujo de He de 0,68 L/min a través de conductos (Teflón) hasta el lugar donde se mezcla con un flujo de Ar de 0,95 L/min antes de introducirse en el plasma.

Los análisis han sido realizados en un espectrómetro de masas (Fig 2.3) con fuente ICP (Agilent 7500c, *quadrupole*) equipado con una célula de reacción *octopole* que se presuriza con un flujo de H₂ de 2,5 L/min. Gracias a esta célula de reacción se eliminan las interferencias originadas por el ⁴⁰Ar⁺ y ⁴⁰Ar⁺ ¹⁶O⁺ con el ⁴⁰Ca⁺ y el ⁵⁶Fe⁺ respectivamente. La composición de las inclusiones fluidas puede generar gran variedad de interferencias en los resultados, éstas son sobretodos óxidos y cloruros de tipo ArO⁺, MO⁺, ArCl⁺). El volumen de la célula de reacción se llena de H₂ y las reacciones tendrán lugar, dependiendo de las propiedades termodinámicas y químicas de los iones. Las reacciones de transferencia de carga son el mejor proceso a hora de eliminar las interferencias. Utilizando el H₂ como gas de reacción la detección del ⁴⁰Ca⁺ y del ⁵⁶Fe⁺ mejora notablemente. El H₂ muestra pocas reacciones laterales y por lo tanto este método se puede utilizar en los análisis de multi-elementos en las inclusiones fluidas.

En las muestras en las que no se miden los isótopos ⁴⁰Ca⁺ y del ⁵⁶Fe⁺ no se ha utilizado esta célula de reacción.

Se realizan dos calibraciones, una al comienzo y otra al final de la sesión. Los patrones utilizados son NIST 610 y NIST 612 (vidrios de composición silicatada), así como una solución salina preparada en un capilar a modo de inclusiones sintéticas. Los patrones correspondientes a los vidrios son ablacionados con 200 pulsos y con un diámetro de foco de 50 µm, utilizando una repetición de 5 Hz y fluidez de láser de 10 J/cm². Mientras que en el capilar con la solución salina, la ablación se produjo a 10 Hz y 5 J/cm². Durante el proceso de ablación, la célula en la que se encuentra la muestra debe ser elevada aproximadamente 1 µm cada 10 disparos (0.1 µm/pulso).

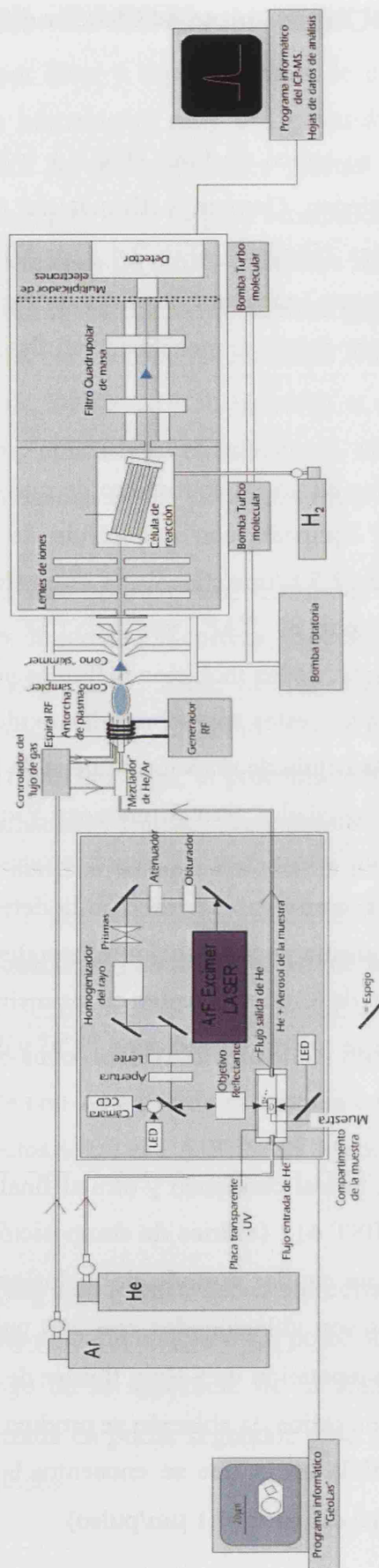


Fig 2.3. Esquema del equipo de LA-ICP-MS del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds.

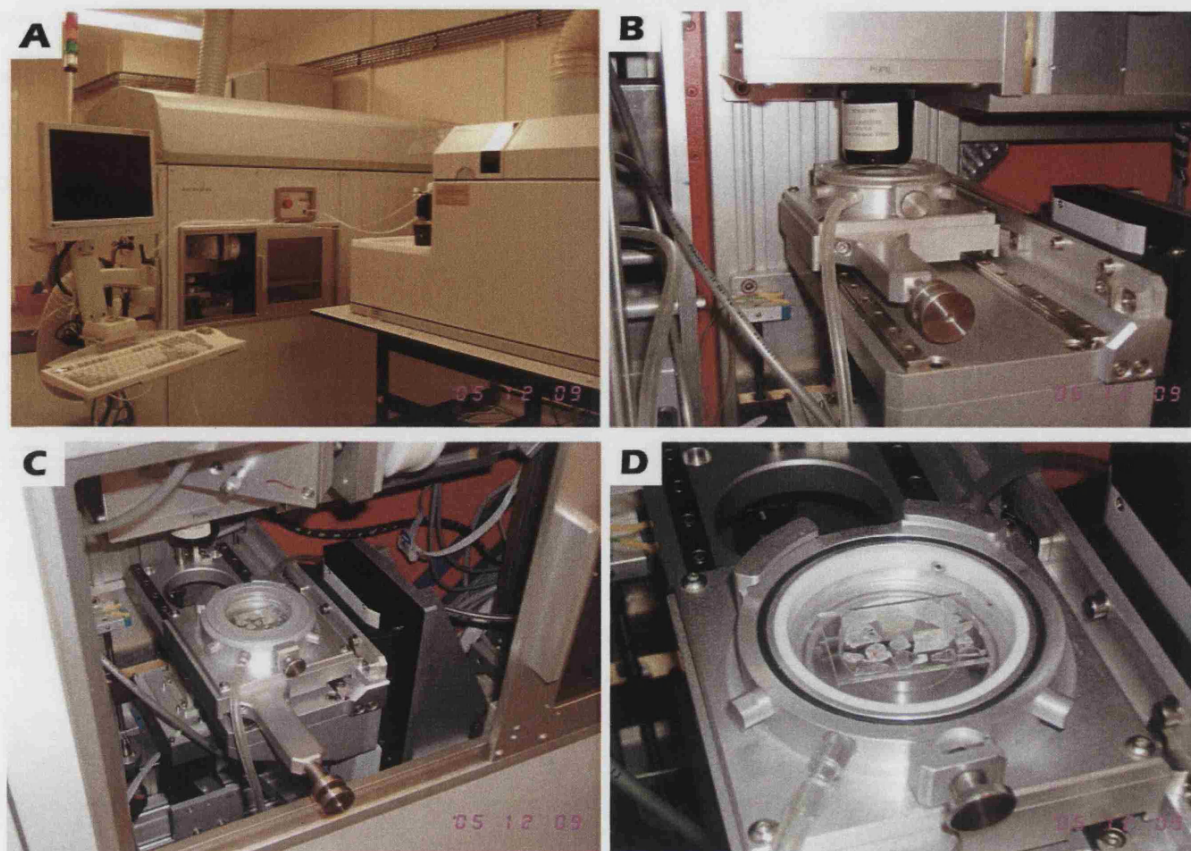


Fig. 2.4. Imágenes del equipo de LA-ICP-MS del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Leeds. **(A)** Vista general del equipo **(B)** Detalle de la cámara y el láser. **(C)** Cámara cilíndrica en la que se coloca la muestra. **(D)** Detalle de la cámara cilíndrica con el porta-muestras colocado.

Se han realizado más de 350 análisis (Tabla 1) en 8 muestras de fluorita y 2 de cuarzo de los tres distritos.

La señal obtenida del ICP-MS es integrada mediante un programa informático que corrige la señal del “background”. Los picos más altos que la señal principal se deben fundamentalmente a interferencias que no han sido eliminadas, normalmente están asociadas a Fe o Cu, y han sido excluidos de los datos finales. Los límites de detección (LOD) se han establecido como el triple de la desviación estándar del “background” (3σ , en un intervalo de duración similar al de la señal (Longerich et al., 1996). Las señales con valores por debajo de este límite han sido retiradas de los datos finales. La mayoría de las señales son picos que duran unos 2 segundos, con una pequeña cola de dispersión asociada (Fig.2.5). Las inclusiones superficiales presentan, normalmente, las señales mas

cortas mientras que las inclusiones más grandes y profundas suelen dar señales de una mayor duración (hasta 10 seg.). Las duraciones largas de la señal de las inclusiones fluidas sugieren que la liberación del material no ha tenido lugar en un único pulso (Allan et al., 2005), es por esto que el tamaño, forma y profundidad de la inclusión son los factores dominantes que controlan el carácter de las señales de LA-ICP-MS.

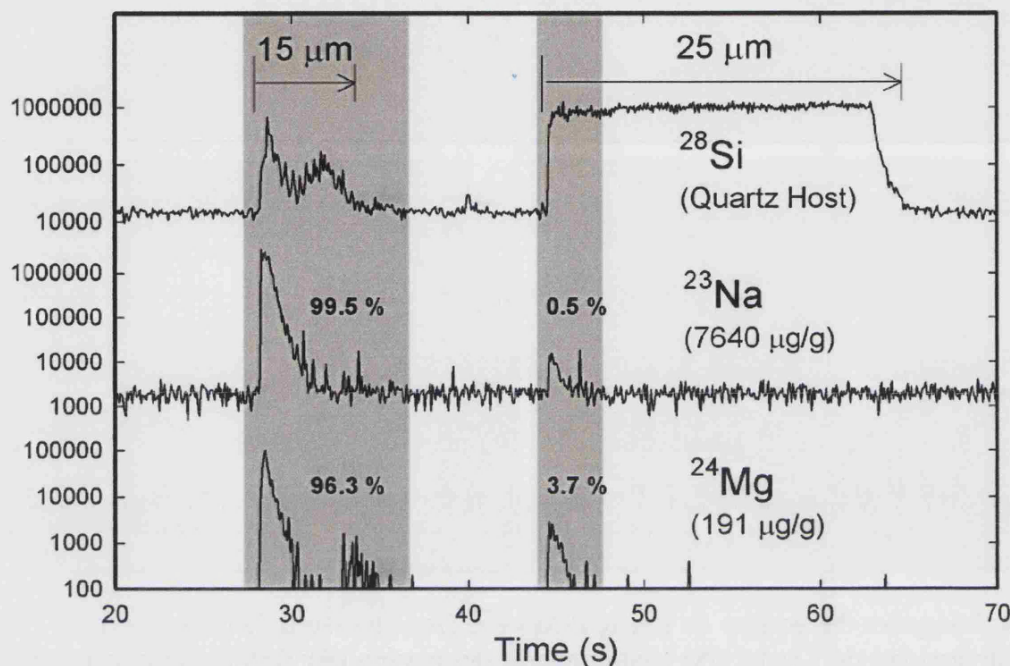


Fig. 2.5. Ejemplo de señales de ablación láser en inclusiones fluidas sintéticas (Allan et al., 2005). Se observa que el contenido de la inclusión es liberado instantáneamente en la ablación inicial con un diámetro de 15 μm . Menos de un 5% de la señal está asociado a la segunda fase de la ablación con un diámetro de 25 μm . Las zonas en gris indican la parte de señal integrada.

Las relaciones de elementos obtenidas mediante ICP-MS se transforman en concentraciones absolutas con la ayuda de un patrón interno. Normalmente este patrón interno suele ser un elemento del que se conoce la concentración absoluta por otros métodos. En el caso de inclusiones fluidas se utiliza como patrón interno el Na, el cual se ha determinado a partir de la salinidad ($\text{NaCl}_{\text{equiv}}$) obtenida mediante estudios microtermométricos previamente realizados en las muestras que analizamos y corregida por la presencia de otros posibles cationes (K, Ca, etc.) presentes en la solución (Heinrich et al., 1992; Günther et al., 1998). Los resultados procedentes del ICP-MS y corregidos con las curvas de calibración, se expresan como relaciones de cada elemento en función del Na.

Las concentraciones absolutas se han obtenido con el método del balance de masas (Allan et al., 2005), mediante el cual se considera el contenido total de sales disueltas (estimado mediante estudios microtermométricos), así:

$$[\text{NaCl}]_{\text{equivalent}} \approx [\text{NaCl}] + \sum_i [\text{X}_i\text{Cl}_{mi}]$$

dónde $[\text{NaCl}]_{\text{equivalent}}$ y $[\text{NaCl}]$ son el contenido en NaCl equivalente y real, respectivamente, del fluido y $[\text{X}_i\text{Cl}_{mi}]$ es la concentración de cada soluto. Como

$$\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{NaCl}]_{\text{equiv}}} = \frac{[\text{Na}]}{[\text{Na}]_{\text{equiv}}}$$

se podría reescribir la ecuación inicial de la siguiente manera:

$$[\text{Na}] \approx [\text{Na}]_{\text{equiv}} \cdot \left(1 + \sum_i \frac{[\text{X}_i\text{Cl}_{mi}]}{[\text{NaCl}]} \right)^{-1}$$

Conocida concentración de Na, las concentraciones del resto de los elementos analizados se pueden calcular directamente a partir de las relaciones de elementos obtenidas mediante el ICP-MS.

2.6 GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS

Se han realizado análisis de algunas tierras raras, que se encuentran como elementos traza (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), en 15 muestras de fluorita de distintos colores, pertenecientes a los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós y 2 muestras de rocas volcánicas de la zona de Viñón. Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio comercial “Activation Laboratories Ltd. (Actlabs)” en Ancaster, Ontario (Canadá) según los métodos 4B2 Research para las fluoritas y 4Litho Research para la roca volcánica (www.actlabs.com). Las mediciones se realizaron mediante ICP-MS modelo Perkin Elmer-Sciex ELAN 6000. Los resultados obtenidos han sido normalizados al PAAS (Post Archaean Australian Shale (McLennan, 1989)).

2.7 GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS

Se han analizado las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en muestras de fluorita, y calcita de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, en muestras de dolomita y barita procedentes de Caravia-Bebes y Villabona-Arlós, así como en la roca volcánica de la zona de Viñón (Villaviciosa). También se han realizado análisis de Sm-Nd y las relaciones $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en muestras de fluorita (Tabla 1) de los tres distritos y de las relaciones $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ en la roca volcánica. En todos los casos, los minerales fueron separados de forma manual del resto de la roca y triturados en un mortero de ágata. En el caso de la fluorita, se han elegido cristales de distintos colores (amarillo, morado, azul e incoloro) que potencialmente podrían reflejar diferencias en las relaciones Sm-Nd y la posibilitar la obtención de una isocrona fiable (Chesley et al., 1994).

Tratamiento analítico

La preparación química de las muestras de fluorita, calcita, dolomita y barita se lleva a cabo en microreactores de Teflon Savillex®. Una vez pesadas las muestras, se procede a su disolución:

- Fluorita: 6 ml de HCl y 3 ml HNO₃ (ambos Merck-Suprapur®) se colocaron en una estufa a 100 °C durante 72 h. Seguidamente, una vez fríos, se llevaron a sequedad en placa calefactora a aproximadamente 100 °C. Se repitió el primer paso de ataque, volviéndoles a añadir los mismo volúmenes de HCl y HNO₃, y nuevamente se introdujeron en la estufa a 100 °C durante 48 horas. Estas muestras se llevaron a sequedad en una placa a 100 °C, y se les añadieron 3 ml de HCl 2.5N destilado y valorado. Esta disolución de HCl se llevó a sequedad en placa calefactora. El residuo fue recuperado en 2 ml de HCl 2.5N.

- Calcita y Dolomita: 5 ml de HCl 2.5N, dejándolas en frío durante unas horas para las calcitas y 5 ml de HCl 6N, para la dolomita. En este caso, el HCl se evapora en una placa calefactora a unos 80 °C, y se redisuelve el residuo restante en HCl 2.5N.

- Barita: 7 ml de HCl 6N destilado se colocan en una estufa a 100 °C durante 72 horas. Seguidamente, una vez fríos, se llevan a sequedad en una placa calefactora a

aproximadamente, 100 °C. Una vez secos, se les añade 3 ml de HCl 2.5N destilado y valorado. Nuevamente se lleva a sequedad en la placa calefactora y el residuo se l 1,5.

- Roca volcánica: 6 ml de HF y 2 ml de HNO₃, ambos concentrados (*Merck-Suprapur®*) y se colocan en una estufa a 120 °C durante 48 horas y se llevan a sequedad en una placa calefactora a 100 °C. A continuación se les añade 2 ml de HNO₃ concentrado y se vuelven a llevar a sequedad para eliminar los restos de fluoruros que puedan quedar en el residuo. Una vez secas las muestras, se añaden 8 ml de HCl 6N destilado en cuarzo y se someten a 120 °C en una estufa durante 12 horas, llevándose a sequedad después de ese tiempo. El residuo se recupera en 2 ml de HCl 2.5N destilado y valorado.

Posteriormente, todas las muestras fueron centrifugadas durante 10 minutos a aproximadamente 4000 r.p.m., paso necesario para la eliminación de posibles residuos insolubles, que interferirían en el siguiente paso a través de columnas de cromatografía.

El cálculo de las concentraciones de samario (Sm), neodimio (Nd) en la fluorita, se ha llevado a cabo utilizando el método denominado Dilución Isotópica, con una solución (spike) enriquecida en ¹⁵⁰Nd y ¹⁴⁹Sm. Y lo mismo para el cálculo de las concentraciones de rubidio (Rb) y estroncio (Sr) en la roca volcánica, para el cual se ha utilizado una solución (spike) enriquecida en ⁸⁷Rb y ⁸⁴Sr (Oak Ridge).

La separación del Sr en muestras de fluorita, calcita, dolomita y barita, de Sm y Nd en fluorita, y de Rb en la roca volcánica, se realizó en columnas cromatográficas de intercambio catiónico (Resina DOWEX AG-50x12, 200-400 mesh de tamaño de malla), utilizando HCl 2.5N destilado y valorado, como eluyente. La fracción en la que se concentra el Sr, Rb, Sm y Nd (determinadas en protocolos de calibración previos) se recogió, y en el caso de Sr y Rb se llevó a sequedad para su posterior análisis en el espectrómetro de masas (TIMS). La fracción de REE fue redisuelta en 2 ml HCl 0.25N, pasándose, seguidamente, por nuevas columnas cromatográficas con resina del tipo ácido di-2-etil-hexil-ortofosfórico (HEDHP). Una vez recogido el Sm y Nd, se llevaron igualmente a sequedad, para su posterior medida en el TIMS.

Condiciones de medida

Las muestras de Sr y Rb se cargan sobre filamentos de tántalo junto con 1µl de ácido fosfórico 1M; las de Sm y Nd se cargan sobre un filamento de tántalo lateral en la denominada triple disposición de filamentos (Ta-Re-Ta), junto con 1µl de ácido fosfórico 0.05M. Todas ellas fueron medidas en un espectrómetro de masas VG-Micromass Sector 54® (TIMS), con 5 cajas de Faraday, mediante el método de medida denominado multicolección dinámica, hasta la obtención de errores instrumentales aceptables.

Las medidas para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ han sido corregidas de posibles interferencias de ^{87}Rb , y normalizadas respecto al valor $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.1194$, para el posible fraccionamiento de masas. Las medidas para Nd han sido, igualmente, corregidas para interferencias de ^{142}Ce y ^{144}Sm y normalizadas respecto al valor $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, para el posible fraccionamiento de masas.

Durante el análisis de las muestras se han medido el estándar isotópico de Sr, NBS-987, obteniéndose un valor medio ($n=11$) de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710244 \pm 0.00003$ (2σ); y el los estándares isotópicos de Nd, LaJolla, con un valor medio de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860 \pm 0.00002$ ($2\sigma, n=7$), y el JNdi-1 con un valor medio de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512113 \pm 0.00002$ ($2\sigma, n=8$); los cuales coinciden con los obtenidos en este laboratorio en los últimos 7 años de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (NBS 987) = 0.710253 ± 0.00004 ($2\sigma, n = 602$), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (LaJolla) = 0.511854 ± 0.00003 ($2\sigma, n = 63$) y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (JNdi-1) = 0.512110 ± 0.00003 ($2\sigma, n = 104$). Los errores analíticos están referidos a dos desviaciones estándar, y son de 0.01% en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y 0.006% $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Estos análisis se han realizado en el CAI de Geocronología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

2.8 GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES

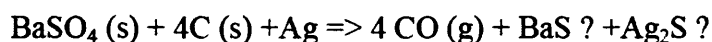
En este trabajo, se han realizado análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos (calcita y dolomita), $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzo y barita y $\delta^{34}\text{S}$ en barita y sulfuros (Tabla 1).

Para los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos, la extracción del CO_2 se realizó siguiendo el método de McCrea (1950). Se hicieron reaccionar unos 10 mg de muestra con H_3PO_4 a 50 °C, y el CO_2 generado fue analizado en un espectrómetro de masas de ionización térmica Finnigan MAT Delta S, en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Los datos obtenidos se representan en ‰ respecto al estándar V-SMOW para el O y al V-PDB para el C. La reproducibilidad de los mismos es menor de $\pm 0,2\text{‰}$ tanto en $\delta^{13}\text{C}$ como en $\delta^{18}\text{O}$. Se analizaron muestras de calcita y dolomita distribuidos entre los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós.

Mediante la utilización de un láser FCl_3 , se han realizado análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en muestras de cuarzo de los distritos de Caravia-Berbes y La Collada. Con esta técnica la muestra sufre un gran calentamiento en una atmósfera rica en flúor (Sharp, 1990). El oxígeno (O_2) generado es transformado en CO_2 a lo largo de una columna de extracción al final de la cual es recogido y analizado mediante espectroscopia de masas convencional.

Se han realizado análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en muestras de barita (Tabla 1) de los distritos de Caravia-Berbes y Villabona-Arlós mediante espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS) Delta C Finnigan MAT. El espectrómetro está acoplado a un analizador elemental, a un pirolizador TC-EA y a un *breath bench* y a una interficie Conflo II Finnigan MAT. Estos análisis se han realizado en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

En primer lugar se pesaron las muestras de barita (0.13 y 0.18 mg) en una cápsula de plata y se han hecho “cubitos”. El TC/EA consta de un porta-muestras automático, un reactor que se calienta con un horno y una columna cromatográfica. El reactor es de aluminio con un tubo de grafito en su interior, que contiene lana de plata y de vidrio, trozos de carbono grafitizado, un crisol y un embudo de grafito. En el interior del reactor, la muestra es reducida gracias al grafito y a una temperatura de 1450 °C, generándose así CO. La reacción que tiene lugar es:



Después, el CO es transportado en un flujo de He, separado mediante cromatografía de gases y finalmente entra en el espectrómetro a través de la interfaz Conflo II.

El programa Isodat 7.4 del espectrómetro calcula la δ respecto al V-SMOW, utilizando un gas de referencia (CO). Los resultados se expresan en tanto por mil respecto al estándar internacional V-SMOW. Los patrones que se han utilizado son el NBS-127 ($+9.3 \pm 0.4\text{‰}$) y dos patrones internos YCEM ($\delta = +17.6 \pm 0.5\text{‰}$) y H_2SO_4 ($\delta = +12.9 \pm 0.6\text{‰}$).

Por lo que se refiere a los análisis de $\delta^{34}\text{S}$, las muestras de sulfuros se mezclaron con 200 mg de Cu_2O y se calentaron hasta 1075°C (Robinson & Kusakabe, 1975), para generar SO_2 . Las muestras de barita se mezclaron con 200 mg de Cu_2O y además 600 mg de SiO_2 y se calentaron hasta 1120°C (Coleman & Moore 1978). En ambos casos el SO_2 resultante fue analizado en un espectrómetro de masas. Los resultados se presentan tanto por mil (‰) y están referidos al patrón del meteorito *Canyon Diablo Troilite* (CDT). En general todo el S de la *troilita* (SFe) de todos los meteoritos tienen una composición bastante constante ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 22,21$) que se considera corresponde a la del S primordial. La precisión de los resultados es $\pm 0.2\text{‰}$.

Para los análisis de $\delta^{34}\text{S}$ (Tabla 1) en barita y sulfuros (pirita, marcasita y galena), efectuados en el laboratorio de isótopos estables del SUERC (Glasgow, UK), se utilizó un espectrómetro de masas 64 ISOSPEC, siguiendo el método anteriormente descrito. Y otros tantos análisis de barita y sulfuros (pirita y marcasita), realizados en el Servicio Científico-Técnico de la Universidad de Barcelona, mediante un analizador elemental de flujo continuo (Finnigan Mat CHN), acoplado a un espectrómetro de masas Matt Finnigan Delta-Plus.

2.9 GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS DE He

El análisis de isótopos de He en inclusiones fluidas de minerales permite definir un origen mantélico o crustal del He atrapado en el fluido mediante la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Simmons et al., 1987; O’Nions & Ballentine, 1993; Kendrick et al., 2001). El helio es un elemento escaso en la atmósfera y presenta una relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ de 1.39×10^{-6} o lo que es lo mismo 1 Ra (Mamyrin et al., 1970). Un origen mantélico del He vendrá definido por valores de $^3\text{He}/^4\text{He} > 6 \text{ Ra}$ (Tolstikhin, 1978; Simmons et al., 1987; Farley & Neroda, 1998). En cambio, un origen crustal del He presentará valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 0.01 y 0.05 Ra.

Se han realizado análisis de isótopos de He en las inclusiones fluidas de muestras de fluorita y sulfuros (Tabla 1) de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona Arlós. Se escogieron muestras de fluorita y sulfuros porque retienen el He de una manera mucho más eficaz que otros minerales como barita y sobre todo cuarzo y calcita, donde se difunde rápidamente.

Los cristales fueron seleccionados y separados manualmente de la muestras de mano. Se utilizó, aproximadamente, 1 g de muestra, tanto para fluorita como para los sulfuros. Las muestras se limpiaron inicialmente con ultrasonido en agua desionizada y después con acetona, antes de cargarlas en un mortero hidráulico conectado a una línea de extracción, que conduce los gases resultantes directamente hasta el espectrómetro. Antes de triturarlas, las muestras permanecieron durante 24 h en el mortero a una temperatura de aproximadamente 120 °C con el objetivo de eliminar los gases atmosféricos presentes. Durante el proceso los gases activos presentes en las inclusiones, tales como N_2 , O_2 y H_2O son retenidos en una “trampa” con Ti (*getter*), a una temperatura de 250 °C, aproximadamente, que transforma estos gases en óxidos y son posteriormente bombeados fuera de la línea. El H_2 es retenido también en otra “trampa” (*getter*), en este caso a temperatura ambiente, y es bombeado fuera de la línea. El resto de gases nobles pesados (Ar, Kr y Xe) quedan retenidos en una “trampa” de carbón vegetal (*charcoal finger*), que se enfría con nitrógeno líquido y debido a su estructura en forma de panal de abeja, atrapa estos gases junto con el H_2O que pudiera existir aún en la línea. El método analítico detallado se recoge en Stuart et al. (1995) y Stuart et al. (2000).

Los análisis de los isótopos de He se realizaron en un espectrómetro de masas (MAP 215-50 Mass Analyser Products®) conectado directamente a la línea de extracción. En el espectrómetro se midió el $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$ y también el HD^+ (deuterio) y el fondo (*background*). Las señales de HD^+ , $^3\text{He}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$ y el fondo (*background*) se miden con un multiplicador de electrones (ETP, AF121-D2) en cuentas por segundo (cp), mientras que el $^4\text{He}^+$ se mide con detector de copa de Faraday, en voltios (v). Se realizaron 10 ciclos de medidas en los cuales se analiza cada elemento 13 veces y halla la media.

Previamente a la medición de las muestras se analizaron “muestras en blanco”, para conocer la cantidad de He presente en la línea de extracción (*background*) y la limpieza de la misma, y poder corregir las medidas obtenidas. Como patrón se utiliza He con concentración conocida con el cual se realizan las calibraciones.

Estos análisis tuvieron lugar en el laboratorio de gases nobles del SUERC (Eastkilbride, Glasgow, UK).

PARTE II: YACIMIENTOS DE FLUORITA

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1 MARCO GEOGRÁFICO

Desde un punto de vista geográfico, los yacimientos de fluorita estudiados se encuentran distribuidos en tres distritos principales, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, todos ellos situados en la parte centro-oriental del territorio asturiano comprendido entre las localidades de Ribadesella y Avilés (Fig. 3.1). La situación exacta de los afloramientos está representada en el capítulo 4 (Figs. 4.1, 4.4 y 4.7).

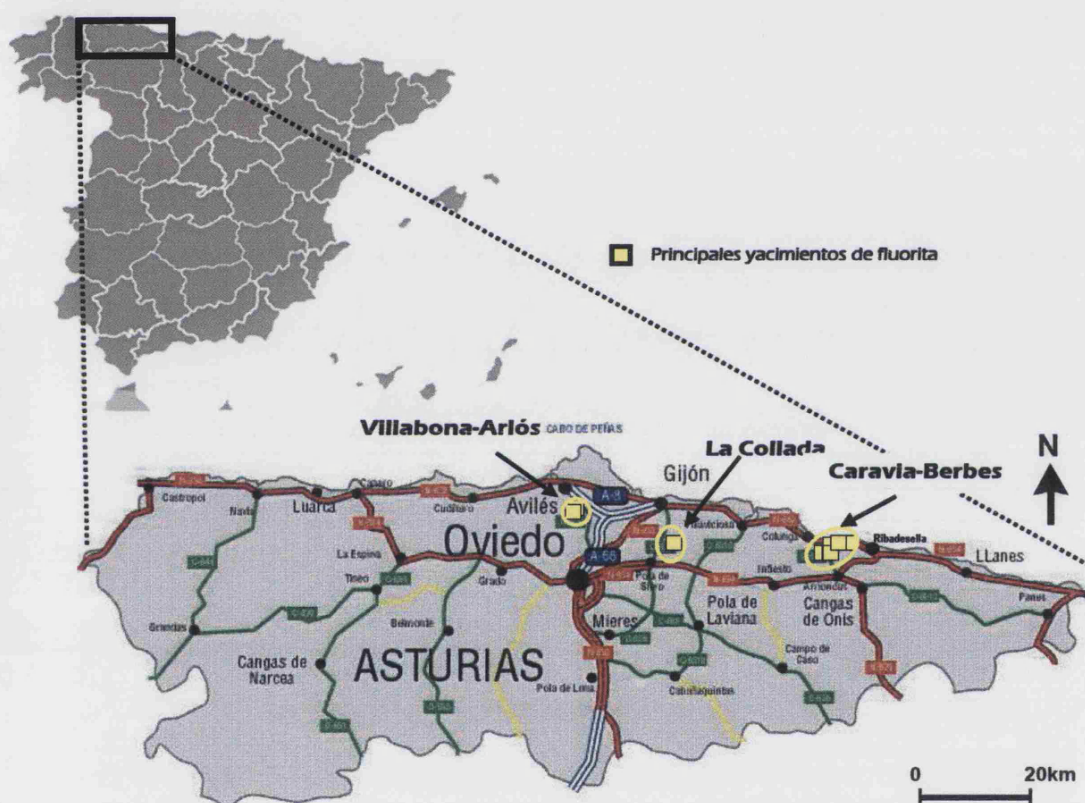
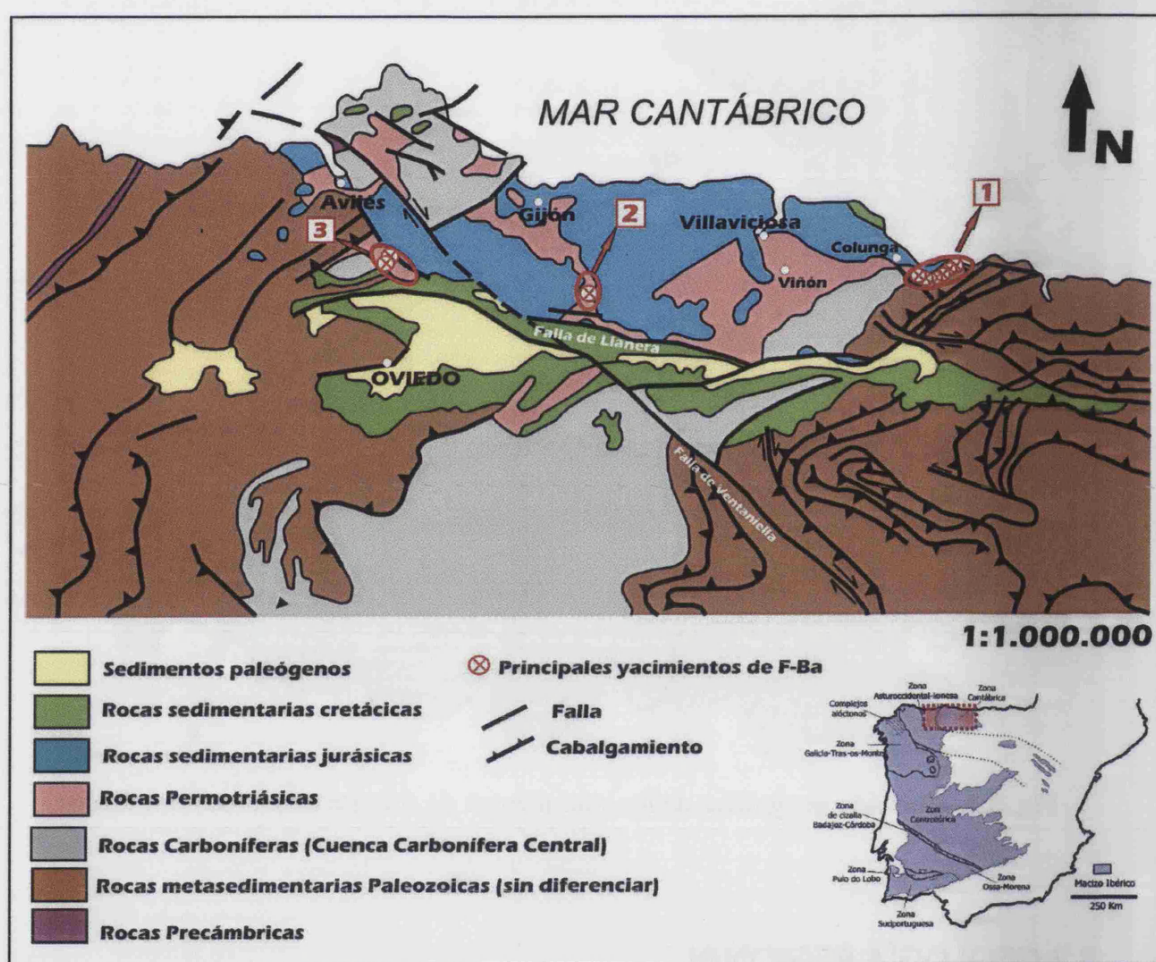


Fig. 3.1. Situación geográfica de los yacimientos de fluorita asturianos estudiados

3.2 GEOLOGÍA REGIONAL

Los yacimientos de fluorita se ubican en la parte central de la Zona Cantábrica del Macizo Ibérico (Fig 3.2). El macizo Ibérico comprende extensos afloramientos de rocas proterozoicas y paleozoicas, las cuales se extienden a lo largo de la mitad occidental de la Península Ibérica y representan la parte más occidental de la Cadena Hercínica Europea. Esta cadena constituye un orógeno de grandes dimensiones (3000 km de

longitud y entre 700 y 900 km de anchura) que se extiende a lo largo del SO de Europa y se originó por la colisión de los supercontinentes de Gondwana y Laurasia al final del Paleozoico (Murphy & Nance, 1991; Matte, 2001). El Macizo Ibérico es el resultado de una compleja evolución geológica que incluye el desarrollo de tres episodios orogénicos; Cadomiense, Hercínico y Alpino (Ribeiro et al., 1990; Quesada, 1991; Quesada et al., 1991), produciendo, como consecuencia, una serie de unidades distintivas con diferentes significados paleogeográficos y paleotectónicos (Quesada, 1991, 1992).



La Zona Cantábrica es la zona externa del Macizo Ibérico en el NO de la Península y está situada en el núcleo del Arco Ibero-Armoricano (o Arco Astúrico). Su límite con la Zona Asturoccidental-leonesa, hacia el O, lo constituye el antiforme del Narcea, en cuyo núcleo afloran rocas precámbricas (pelítico- grauváquicas). El límite entre las dos zonas lo constituye un cabalgamiento (Cabalgamiento de La Espina) que recorre longitudinalmente el núcleo precámbrico del antiforme.

Hacia el N, la Zona Cantábrica está limitada por la costa Cantábrica y al E y S por la cobertera mesozoico-terciaria de la cuenca Cantábrica y la del Duero. Por lo tanto, solamente el flanco O de la Zona Cantábrica está asociado a la tectónica Varisca mientras que los otros límites son debidos a la tectónica Alpina.

Desde un punto de vista estratigráfico, la Zona Cantábrica se caracteriza por la gran variedad litológica, quedando representados en ella todos los sistemas del Paleozoico aunque con una extensión variable y con importantes lagunas estratigráficas. Los terrenos carboníferos son los que constituyen la mayor parte de la superficie de la zona, presentando grandes espesores. La sucesión paleozoica pre-estefaniense se presenta discordante sobre las rocas neoproterozoicas del Antiforme del Narcea y han sido divididas en dos secuencias; *Secuencia pre-orogénica* y *Secuencia sin-orogénica* (Julivert, 1978; Marcos y Pulgar, 1982) cuyo límite coincide con el límite Devónico-Carbonífero. Desde un punto de vista sedimentario, presenta características de un área de plataforma, que siguiendo el progreso la orogenia, va evolucionando como la zona externa de una cordillera de plegamiento para convertirse en un área de subsidencia marginal, la cual recibe un gran volumen de sedimentos procedentes de la cordillera (Julivert, 1978).

Las estructuras de cabalgamientos más importantes presentes en la Zona Cantábrica permiten diferenciar dentro de ella varias unidades (Julivert, 1971; Julivert, 1967) que de O a E son:

- *Unidades Occidentales y Meridionales (Pliegues y Mantos)*. Caracterizadas por presentar una sucesión paleozoica casi completa. En ellas se distinguen una serie de unidades cabalgantes: la unidad de Somiedo-Correcilla, unidades de la Sobia-Bodón y unidad del Áramo.

- *Cuenca Carbonífera Central*. Formada casi, exclusivamente por materiales carboníferos con un espesor de hasta 6000 m. En su borde oriental aflora una banda de rocas cambro-ordovícicas, cerca del cabalgamiento basal de la unidad.
- *Región del manto del Ponga*. Se caracteriza por la ausencia de rocas silúricas y devónicas y por la existencia de unidades cabalgantes mayores que dan lugar a un gran manto fuertemente plegado
- *Región de los Picos de Europa*. Consiste en un sistema imbricado de escamas de rocas carbonatadas carboníferas.
- *Región del Pisuerga-Carrión*. Formado por rocas carboníferas aunque también se encuentran afloramientos de rocas silúricas y devónicas formando las unidades cabalgantes palentinas (Rodríguez Fernández y Heredia, 1987; Rodríguez Fernández, 1994).

3.2.1. Secuencia pre-orogénica

Los afloramientos de la secuencia pre-orogénica varisca se encuentran ampliamente distribuidos en la Zona Cantábrica, constituyendo la mayor proporción en las Unidades Occidentales y Meridionales, mientras que en el resto predominan los materiales del Carbonífero. El conjunto forma una cuña que queda enmarcada entre dos importantes discordancias, la inferior, en el límite Precámbrico-Cámbrico y la superior, en el techo del Devónico. Los espesores máximos de esta sucesión se localizan próximos al Antiforme del Narcea con unos 6500 m, correspondiendo 2500 m al Cámbrico, 1600 m al Ordovícico, 400 m al Silúrico y 2000 m al Devónico (Aramburu, et al., 2004). Las unidades superiores han sido erosionadas hacia el E por lo que se observa un adelgazamiento progresivo en la secuencia.

Los materiales del Paleozoico Inferior corresponden sobre todo a areniscas y pizarras, con intercalaciones menores de carbonatos, conglomerados y rocas volcánicas. El Devónico se caracteriza por una alternancia de formaciones siliciclásticas y carbonatadas con algunos episodios arrecifales con presencia de abundante macrofauna bentónica (Aramburu, et al., 2004). Estas rocas tuvieron su origen en medios marinos de someros a litorales, con algunas excepciones de materiales continentales presentes en algunas unidades del Cambro-Ordovícico y finales del Devónico. Los materiales se

disponen en bandas paralelas a las estructuras tectónicas presentando una gran continuidad lateral, con sólo ligeras variaciones laterales de facies, espesor y edad.

3.2.2 Secuencia sin-orogénica

Durante el Carbonífero, la Zona Cantábrica constituyó una cuenca de antepaís, situada por delante del Orógeno Varisco, que iba siendo progresivamente deformada e incorporada al mismo (Julivert, 1978; Marcos y Pulgar, 1982; Rodríguez-Fernández, 1983; Águeda et al., 1991; Fernández, 1995), en la cual se fueron individualizando pequeñas cuencas intramontañosas (Heward, 1978a,b; Colmenero et al., 1996). La relación existente entre actividad tectónica y sedimentación determina que las sucesiones carboníferas sean más complejas que las pre-orogénicas y que presenten una gran variabilidad lateral y vertical de facies y de espesor. Todo esto es lo que refleja la geometría irregular y cambiante de la cuenca sedimentaria, sometida a tasas de sedimentación y subsidencia elevadas, así como su progresiva compartimentación en cuencas menores, a medida que iba siendo afectada por la orogenia que avanzaba hacia el núcleo del Arco Astúrico (Rodríguez-Fernández y Heredia, 1988).

Las sucesiones carboníferas están constituidas por sedimentos siliciclásticos y carbonatados sedimentados en un amplio abanico de ambientes, desde marinos (profundos y someros) hasta transicionales (costeros) y continentales, conteniendo estos dos últimos abundantes capas de carbón. Estas sucesiones con espesores de varios miles de metros, conforman un registro relativamente completo del Sistema Carbonífero y se presentan de manera disconforme sobre el Devónico Superior. La gran continuidad de estas sucesiones, se ve interrumpida por discontinuidades importantes y con extensión variable que se han interpretado, en muchos casos, como producto del emplazamiento de unidades alóctonas discretas (Marcos y Pulgar, 1982; Alonso, 1985; Rodríguez-Fernández y Heredia, 1987; Fernández, 1990) que permite diferenciar seis grandes secuencias de alcance regional relacionadas con el emplazamiento de las grandes unidades alóctonas: Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental-leonesa y Zona Centroibérica (Colmenero et al., 2002). La complejidad de las sucesiones y la deformación varisca, y localmente alpina, que presentan, impiden realizar una correlación detallada (Fig 3.3).

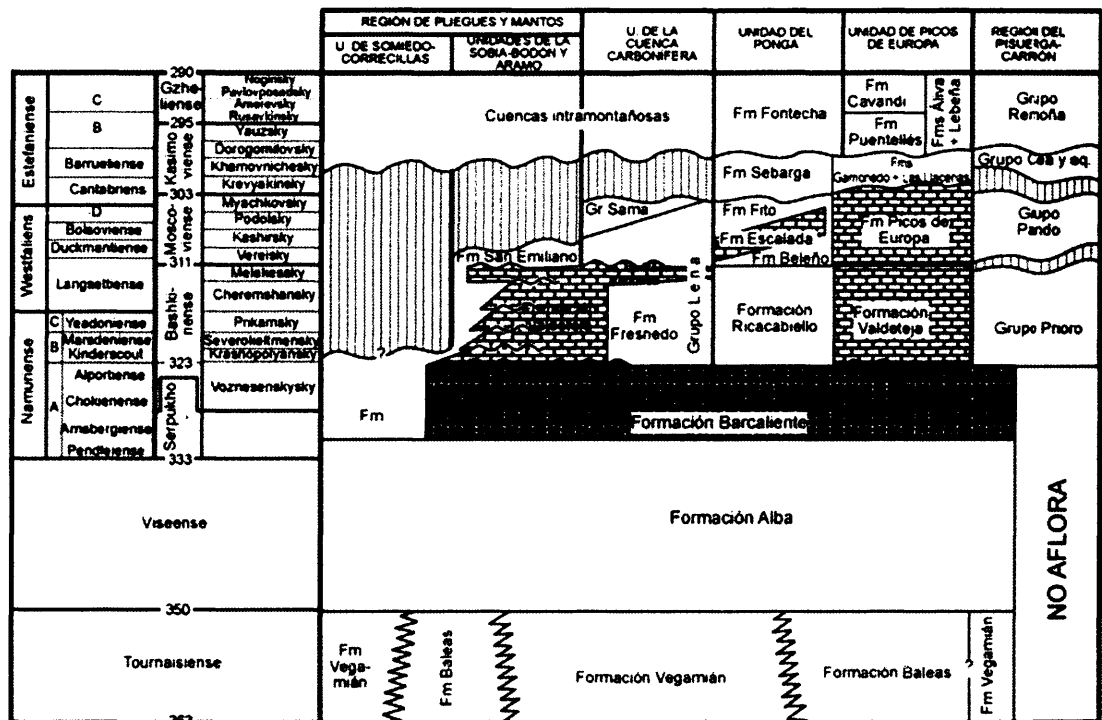


Fig. 3.3. Esquema de correlación de las principales unidades del Carbonífero de la Zona Cantábrica. Modificado de Colmenero *et al.*, (2002). Edades absolutas basadas en Harland *et al.*, (1990). Correlación entre escalas europea occidental y rusa basada en Villa (1995), Jones (1995) y Harland *et al.* (1990).

En función de la actividad orogénica, el registro sedimentario carbonífero puede dividirse en tres conjuntos: (i) Inferior, de edad Tournaisiense-Namuriense basal (Arnsbergiense), que representa la transición entre las sucesiones pre- y sin-orogénicas. (ii) Intermedio, de edad Namuriense-Wesfaliense D superior, constituido, en toda la Zona Cantábrica, por sucesiones de carácter sin-orogénico depositadas en la cuenca de antepaís. (iii) Superior, de edad Westfaliense D Superior-Estefaniense, constituido tanto por depósitos sin-orogénicos localizados en la cuenca de antepaís, como por las sucesiones tardi/post-orogénicas localizadas en cuencas intramontañosas continentales dispersas.

(i) *Tournaisiense-Viseense*

Los materiales de esta edad están representados por series condensadas de escaso espesor y gran extensión lateral. Consta de tres unidades: *Fms Baleas*, *Vengamián* y *Alba* (también denominada *Fm Genicera*, *Villabellaco* o, informalmente *caliza griotte*

carbonífera). Las dos primeras son, en parte, lateralmente equivalentes, aunque en algunos casos se encuentra la *Fm Vengamián* sobre la *Fm Baleas* (Fig 3.3).

La *Fm Baleas* (Fameniense Sup.-Tournaisiense), consta de calizas claras bioclásticas, más o menos arenosas, mientras que la *Fm. Vengamian* (Tournaisiense –Viséense Inf.) consta de pizarras negras con nódulos de fosfato y sílex y algunas capas de areniscas.

La *Fm Alba* (Tournaisiense Sup.-Arnsbergiense), se dispone con base neta sobre las formaciones anteriores. Está constituida por calizas micríticas, bioclásticas y fosilíferas de carácter noduloso y típica coloración rojiza y rosada que pasan a calizas grises en el techo de la formación.

En general, las características de este conjunto sugieren un ambiente de plataforma somera que evoluciona a una plataforma relativamente profunda con la inversión de la cuenca sedimentaria (Sánchez de la Torre et al., 1983a, b; Wendt y Aigner, 1985).

(ii) *Namuriense – Westfaliense D superior*

Este conjunto (Fig 3.3) presenta una gran variabilidad lateral y vertical de facies, propia de las formaciones sin-orogénicas, aunque todavía existe algún intervalo inferior (Arnsbergiense-Alportense(?): Serpukhoviense) con rasgos intermedios con el conjunto de tránsito (Colmenero et al., 2002).

El Namuriense y Westfaliense Inferior (*Serpukhoviense-Bashkiriense basal*) están representados, prácticamente, en toda la Zona Cantábrica, excepto en las unidades internas de la Unidad Somiedo-Correcillas y en la del Pisuerga-Carrión, por la *Fm Barcaliente* que consta de 400 m de calizas grises, oscuras, fétidas, laminadas, con un contenido fósil escaso y con pseudomorfos de evaporitas hacia la parte alta. En algunos afloramientos de la Unidad Somiedo-Correcillas, la *Fm Barcaliente* es sustituida total o parcialmente por la *Fm Olleros* que constituye un potente grupo turbidítico formado por una serie de alternancias de areniscas y lutitas con intercalaciones de conglomerados y calizas similares a las calizas de la *Fm Barcaliente* (Wagner et al., 1971). En este momento, el avance del frente de deformación hacia el este, marca el inicio claro de la influencia de la Orogenia Hercínica en la Zona Cantábrica.

Sobre este intervalo se disponen una serie de formaciones (*Bashkiriense basal-Moscoviense Sup*) que presentan una gran variabilidad de facies a lo largo de la Zona

Cantábrica (Fig 3.3). Principalmente se trata de depósitos siliciclásticos, con la presencia ocasional de capas de carbón, aunque en su base se localiza una formación calcárea de hasta 1000 m de potencia, con una geometría lenticular, denominada *Fm Valdeteja*. Esta formación junto a la *Fm Barcaliente* infrayacente, constituyen lo que, tradicionalmente, se conoce como *caliza de Montaña*, formada por calizas claras con contenido fósil variado, calizas masivas formando bioconstrucciones algales y brechas calcáreas. Durante este periodo de tiempo, la cuenca sedimentaria cuenta con una extensa plataforma carbonatada separada del orógeno por un surco profundo (Fernández, 1995).

Hacia el este, la sucesión de la Cuenca Carbonífera Central se dispone sobre la *Fm Barcaliente* y en algunos puntos sobre la *Fm Valdeteja* y se trata de los sedimentos terrígenos carboníferos mejor representados. Alcanzan 6000 m de espesor y su edad abarca desde el Namuriense B al Westfaliense D. Como sucesión estándar se toma la del Sector *Aller-Nalón* en la que se han definido dos grandes unidades, los grupos de *Lena* y de *Sama* (Fig 3.3). El grupo de *Lena* consta de alternancias de lutitas y areniscas con escasas capas de carbón y niveles calcáreos. El grupo de *Sama* se caracteriza por contener abundantes capas de carbón, con escasos niveles calcáreos y de conglomerados.

En general, la sucesión en la Cuenca Carbonífera Central forma una gran secuencia de somerización que refleja el relleno de la cuenca de antepaís y la progresiva migración de los ambientes más someros hacia el E a lo largo del tiempo (Fernández, 1990).

Hacia el este se prolonga en la Unidad del Manto de Ponga en la que un delgado intervalo de lutitas rojizas y verdosas (*Fm Ricabiello*) se dispone sobre la *Fm Barcaliente*, equivalente lateral de la *Fm Valdeteja* y *Fresnedo* (Bahamonde y Colmenero, 1993; Colmenero et al., 1993). En esta unidad se registra la sedimentación de los sectores distales de la cuenca de antepaís, a los que llegan escasos aportes procedentes del orógeno. Hacia techo, la sucesión presenta una gran secuencia de somerización formada por la *Fm Beleño* que consta de areniscas turbidíticas que evolucionan a pizarras con intercalaciones de areniscas, calizas y capas de carbón de ambientes someros a transicionales. Sobre ella se dispone la *Fm Escalada* (200-300 m), formada por un potente grupo de calizas bioclásticas, masivas a estratificadas. La

sucesión termina con la *Fm Fito* (<2000 m), constituida por una alternancia de lutitas y areniscas con intercalaciones de caliza y capas de carbón, que corresponden a un ambiente marino somero a deltaico en los sectores occidentales y marino en los orientales (Sánchez de la Torre et al., 1981; Vera de la Puente et al., 1984; Bahamonde y Colmenero, 1993; Colmenero et al., 1993).

En la región de los Picos de Europa la sedimentación fue carbonatada hasta el final de los tiempos sin-orogénicos. De este modo sobre la *Fm Valdeteja* se sitúa un potente nivel carbonatado (<700 m) denominado *Fm Picos de Europa* (Maas, 1974; Fernández, 1995), que representa el crecimiento de una plataforma carbonatada sobre calizas profundas (micritas laminadas y brechas calcáreas de la *Fm Valdeteja*; Bahamonde y Colmenero, 1993).

En contraste con el resto de la Zona Cantábrica, la sucesión sin-orogénica de la Unidad del Pisuerga-Carrión la constituyen materiales terrígenos de ambientes marinos profundos.

(iii) *Westfaliense D superior-Estefaniense*

En este conjunto (Fig 3.3) se incluyen, tanto depósitos sin-orogénicos de la cuenca de antepaís, como sucesiones tardi/post-orogénicas que aparecen ya discordantes sobre un sustrato variado (Colmenero et al., 2002).

La formación de las unidades tardi-orogénicas tuvo lugar durante los últimos estadios de la Orogenia Hercínica y presenta, generalmente, una edad Estefaniense. Estos materiales se depositaron en cuencas de áreas ya deformadas y aparecen fosilizando las principales estructuras variscas. Hacia el oeste, los materiales de esta sucesión se depositaron en pequeñas cuencas intramontañosas aisladas entre sí y de carácter continental y se encuentran discordantes sobre un sustrato de edad variable (Precámbrico – Westfaliense).

Hacia el este se reconocen dos grandes afloramientos estefanienses, la *Cuenca de Sebarga* (Manto del Ponga) y la *Cuenca de Gamonedo-Cabrales* (Picos de Europa), además de otros afloramientos de extensión mucho más reducida situados sobre la región de los Picos de Europa. Las cuencas de *Sebarga* y *Gamonedo-Cabrales* presentan características afines entre sí, formadas por conglomerados que dan paso

gradualmente a una alternancia de pizarras y areniscas con algún nivel de caliza y escasas capas de carbón. Por otro lado, el resto de afloramientos de la Región de los Picos de Europa, la sucesión es diferente, mostrando características de medio marino más abierto con ausencia de sedimentos costeros con capas de carbón (Fernández, 1995).

3.2.3. La Cobertera Mesozoico-Terciaria

La cobertera Mesozoico-Terciaria está constituida por las rocas del Permotriásico, Mesozoico y Cenozoico que se disponen de forma discordante sobre el zócalo Paleozoico. Al no estar afectados por la deformación Hercínica, estos materiales tienden a disponerse, salvo en áreas muy localizadas próximas a fallas tardías, con inclinaciones menores, pudiendo aparecer incluso horizontales. Los yacimientos de fluorita estratoligados se presentan relacionados espacialmente con la discordancia existente entre el zócalo paleozoico y la cobertera mesozoico-terciaria.

(i) *Permotriásico*

Los materiales atribuidos a Permotrias en la Cordillera Cantábrica están constituidos, en realidad, por restos de materiales que van desde Carbonífero terminal hasta materiales del Triásico terminal-Jurásico y presentan una notable extensión en la zona central de Asturias. La mayor parte de la cuenca permotriásica asturiana se extiende al N de la Falla de Llanera (E-O) y geográficamente los depósitos afloran desde la localidad de Avilés hasta Colunga (Fig 3.2).

En Asturias, los materiales del Pérmico se caracterizan por los frecuentes y rápidos cambios laterales tanto de facies como de espesor. La sucesión tipo, encontrada en el área de Villaviciosa-Langreo, reposa discordante sobre sedimentos carboníferos, puede sobrepasar los 1000 m de potencia y ha sido subdividida en tres formaciones denominadas, de muro a techo: Sotres, Cabranes y Caravia (Martínez García, 1981).

La *Fm Sotres* está constituida por conglomerados calcáreos de hasta unas decenas de metros de espesor, seguidos de capas de calizas intercaladas con lutitas y areniscas feldespáticas y numerosas rocas volcánicas de tipo calcoalcalino, como el denominado basalto de Viñón (Valverde, 1992) dominando las tonalidades grises oscuras. Sobre ella, se encuentra concordante la *Fm Cabranes* que está caracterizada por una potente sucesión constituida por lavas, aglomerados y cenizas volcánicas de tipo calcoalcalino

(Valverde, 1992), con espesores de hasta 600 m con intercalaciones de lutitas, areniscas y conglomerados silíceos fluviales (García-Ramos y Gutiérrez-Claverol, 1995). Por último encontramos la *Fm Caravia* formada por sedimentos detríticos de origen fluvial y lagunar de color rojizo, con intercalaciones de conglomerados edáficos denominado *Conglomerado de la Riera* (Martínez García, 1981, 1983). Este conglomerado es la roca encajante de la mineralización de fluorita en los distritos de Caravia-Berbes y La Collada. En el área de Villabona, la mineralización está asociada a niveles calcáreos que corresponden a la parte superior de la *Fm Caravia*.

Hay que resaltar los episodios volcánicos que tuvieron lugar al comienzo del Pérmico y las condiciones de aridez al final de la misma, gracias a las cuales se formaron lagunas salobres, en las que se depositaron rocas evaporíticas, especialmente yesos, junto a arcillas y margas (García-Ramos y Gutiérrez-Claverol, 1995).

En la Cordillera Cantábrica los materiales triásicos suelen estar bien representados en la Cordillera Cantábrica por depósitos de las facies *Buntsandstein*, *Muschelkalk* y *Keuper*, en discordancia sobre los materiales del Carbonífero o del Pérmico Inferior, pero la región asturiana constituye una excepción, ya que no aparecen los materiales característicos de las facies *Buntsandstein* y *Muschelkalk*, lo que hace muy difícil su individualización del Pérmico.

El *Buntsandstein* está constituido por depósitos silicioclásticos (conglomerados, areniscas y lutitas rojas) de espesor muy variable dependiendo de la zona. Sobre estos depósitos detríticos aparece una formación carbonatada de facies *Muschelkalk* (García-Mondéjar *et al.*, 1986) de espesor variable. Los depósitos de facies *Keuper*, que forman la parte superior de la serie triásica, están constituidos por lutitas y margas de colores rojizos, azulados y verdes con intercalaciones de yeso. En el techo predominan las lutitas de tonalidades verdosas y azuladas con intercalaciones calcáreas, las cuales forman secuencias de orden métrico formadas por lutitas y margas de colores variados, dolomías oquerosas y dolomías laminadas que representan secuencias de *sabkha* (Robles y Pujalte, 2004). Estos materiales pasan en continuidad a una unidad de dolomías y calizas tableadas de espesor variable y discontinúa lateralmente que se acuña bajo una unidad de brechas calcáreas y carniolas (*Fm Puerto Palombrera*) que forma parte del Jurásico basal. En Asturias esta unidad de dolomías y calizas tableadas presenta un espesor de unos 60 m y se encuentra situada sobre una unidad de lutitas y

margas oscuras del Triásico Superior y en la base de la *Fm Gijón* del Jurásico inferior. En la parte media de esta unidad de dolomías y calizas se ha establecido el límite entre el Triásico y el Jurásico (Barrón *et al.*, 2002).

La formación de las sucesiones depositadas durante el Carbonífero terminal y el Pérmico Inferior, tuvieron lugar en un momento de intensa actividad tectónica, probablemente asociada a la existencia de una gran megacizalla dextrosa con dirección E-O (actualmente), paralela al margen cantábrico y a los Pirineos (Martínez García, 1996). Una primera etapa, de carácter distensivo, sería responsable de la retirada del Tethys hacia el E y una segunda, de carácter compresivo, originaría zonas transversales de extrusión magmática, responsable de la presencia de materiales volcánicos de la zona. Por último la megacizalla adquiere un carácter extensional, dando lugar a numerosos bloques de poca profundidad que son dispersados por el movimiento de grandes fracturas situadas entre los diferentes fragmentos continentales, entre ellos la placa Ibérica (Martínez García, 1996). Posiblemente la actividad de estas fallas transcurrentes cesara durante el periodo Triásico.

(ii) *Jurásico*

El jurásico en Asturias está constituido por dos grandes secuencias sedimentarias superpuestas y separadas entre sí por una disconformidad, que representan modelos sedimentarios totalmente diferentes (Menéndez *et al.*, 2004).

La secuencia inferior, carbonatada y margosa, corresponde al Grupo Villaviciosa e incluye las *Fms Gijón y Rodiles*. La secuencia superior, corresponde al Grupo de Ribadesella, constituida por las *Fms Ñora, Vega, Teñeres y Lastres*.

El límite inferior del Lías está marcado por un contacto irregular entre las brechas calcáreas y carniolas de la base (*Fm Gijón*) y las dolomías tableadas permotriásicas (*Fm Fuentes*).

Las alternancias de calizas y margas que afloran en los acantilados de Huerres (Colunga), Peñarrubia (Gijón), o los del extremo oriental de las playas de Rodiles y Vega, representan a los sedimentos marinos del Jurásico Inferior (García Ramos *et al.*, 1992). Estas ritmitas (*Fm Rodiles*) contienen diversos niveles de tonalidad gris oscura, que fueron roca madre de petróleo, del cual aún se conservan restos en el interior de algunos fósiles, así como en pequeñas fisuras de la roca.

Al comienzo del Jurásico Superior se produjo la elevación y la emersión de la parte más occidental del territorio y el establecimiento de una línea de costa baja, muy distinta a la actual y de orientación NO-SE (García-Ramos y Gutiérrez Claverol, 1995). Los materiales silíceos de las *Fms Ñora, Vega, Teñeres y Lastres* se depositaron en este periodo en ambientes que oscilaban desde fluviales a marinos someros y deltaicos.

(iii) *Cretácico*

En Asturias, los materiales cretácicos se conservan exclusivamente en determinadas áreas de los sectores central y oriental de la región. Se reconoce un conjunto inferior de edad Albiense a Cenomaniense, constituido por conglomerados, areniscas, arenas, arcillas y carbonatos, pero predominando siempre los materiales silíceos, y un conjunto superior, con una edad Turoniense a Santoniense en su mayor parte carbonatado (*Fm Las Tercias y Fm Oviedo*), aunque con una importante intercalación siliciclástica (*Fm. La Argañosa*) (García-Ramos y Gutiérrez Claverol, 1995).

El depósito de la sucesión carbonática representa un ascenso generalizado del nivel del mar, el cual invadió buena parte de las zonas central y oriental de la región. La línea de costa seguía una orientación noroeste-sureste.

El tránsito Cretácico-Terciario se puede observar en diversos puntos a lo largo de la depresión prelitoral asturiana como un paleorrelieve acompañado de una intensa carstificación. No existe un registro sedimentario completo, faltan rocas tanto de edades correspondientes a la parte más superior del Cretácico, como de la parte baja del Terciario, por lo que la superficie irregular que sirve de límite entre ambos periodos geológicos señala una importante interrupción en la sedimentación que coincide además con un cambio brusco de sedimentos marinos a continentales. En este periodo se produjo un cambio drástico en la orientación de la línea de costa que pasó a ser este-oeste como consecuencia de la aparición de fallas importantes según esta dirección que más tarde elevaron el actual territorio regional, desplazando el mar hacia el norte tal como se encuentra hoy en día (García-Ramos y Gutiérrez Claverol, 1995).

(iv) *Terciario*

El territorio asturiano experimentó esfuerzos compresivos intensos de dirección norte-sur, debidos a la aproximación y posterior cobijamiento de la placa euroasiática bajo el

borde septentrional de la placa ibérica. De un paisaje con escaso relieve a finales del Cretácico, se pasó progresivamente a una región con un fuerte relieve, parecido al que posee actualmente.

La cuenca terciaria central asturiana y la propia Cordillera Cantábrica son el resultado del desplazamiento hacia el sur e imbricación de grandes bloques de la corteza continental limitados por fallas inversas resultantes de dicha compresión (García-Ramos y Gutiérrez Claverol, 1995).

3.2.3. Aspectos tectónicos

Las características estructurales de la Zona Cantábrica son las propias de la zona más externa de una cordillera de plegamiento.

La sucesión pre-orogénica forma una cuña que presenta un adelgazamiento hacia el E. Durante los tiempos pre-orogénicos, la cuenca paleozoica de la Zona Cantábrica recibía sedimentos procedentes del este, hacia donde debía existir un área emergida. La paleogeografía pre-orogénica se invierte con la llegada de la deformación hercínica; esta deformación da lugar al levantamiento de una cordillera al oeste de la Zona Cantábrica y los detritos procedentes de su denudación comienzan a llegar al sector occidental de la Zona Cantábrica en el Carbonífero Inferior (Alonso y Pulgar, 1995). La sucesión sin-orogénica está constituida por varias cuñas clásticas que son el resultado del relleno de cuencas formadas en el frente de las unidades cabalgantes mayores (Julivert, 1978; Marcos y Pulgar, 1982).

La deformación hercínica está caracterizada por el desarrollo de cabalgamientos, cuya propagación estuvo fuertemente controlada por la anisotropía previa representada por la estratificación y pliegues relacionados con ellos. Así, los cabalgamientos aprovechan en largos tramos los contactos entre unidades estratigráficas (nivel de despegue o rellanos) mientras en otros tramos más cortos, denominados rampas, cortan oblicuamente la sucesión estratigráfica. Este estilo estructural se denomina “*tectónica de despegue*”. Los cabalgamientos delimitan cuerpos de roca denominados “mantos” o “escamas”, dependiendo de sus dimensiones y de la magnitud del desplazamiento (hasta varias decenas de kilómetros).

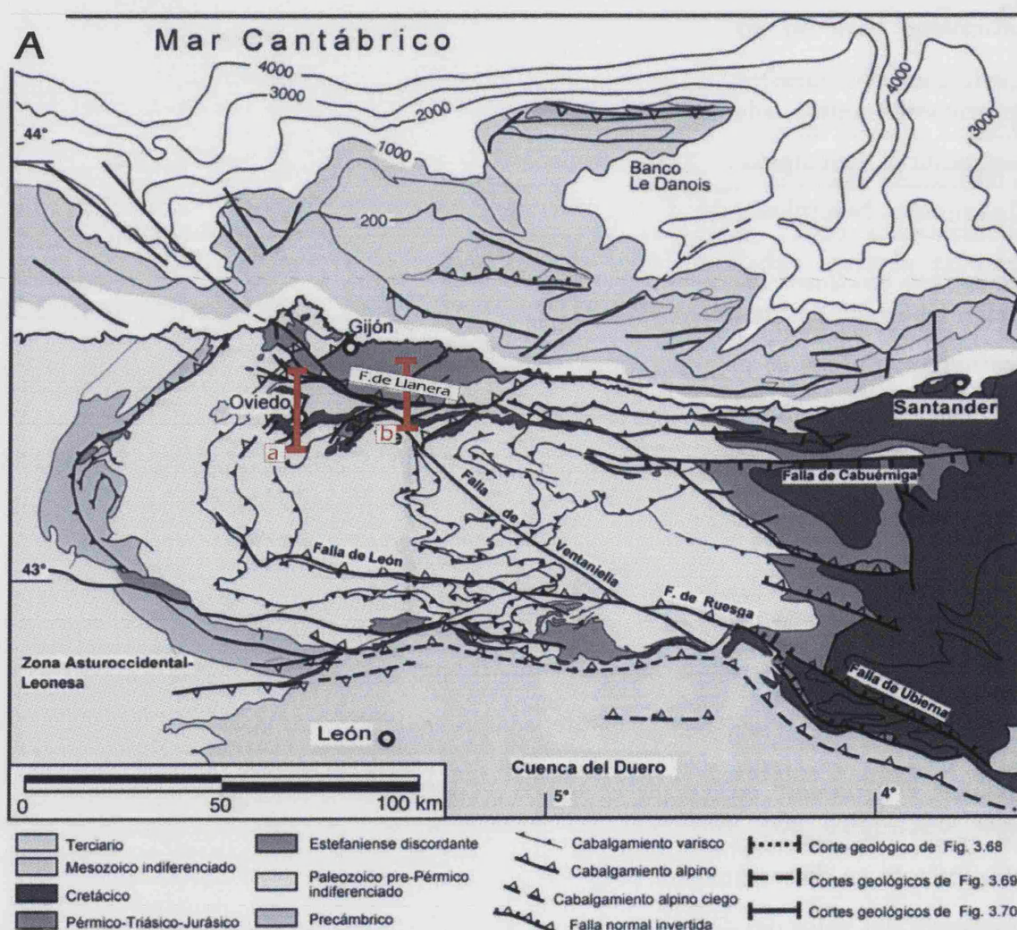
El ciclo alpino comienza con una etapa extensional permotriásica (Martínez García, 1983), a la que sigue otra de edad jurásica superior-cretácica inferior. Estos episodios extensionales están relacionados con la apertura del Atlántico norte y culminan en la generación de las cuencas mesozoicas que se extienden por el norte de la Península Ibérica y el golfo de Vizcaya. Los sedimentos mesozoicos depositados en estas cuencas cubrirían prácticamente toda la Zona Cantábrica y alcanzarían su máximo espesor en la plataforma continental asturiana. Estas cuencas sufrieron acortamiento durante el Terciario debido a la aproximación entre las subplacas Ibérica y Europea (Alonso y Pulgar, 1995).

El levantamiento de la Cordillera Cantábrica se debe a un cabalgamiento que da lugar a un gran pliegue de flexión de falla que explica la estructura general de los materiales de la cobertera mesozoico-terciaria y los rasgos generales del relieve (Alonso y Pulgar, 1995).

La deformación alpina, además del levantamiento del basamento, generó la reactivación de estructuras prealpinas: reapretamiento de pliegues y reactivación de los cabalgamientos hercínicos, dando lugar a la verticalización y rejuego por deslizamiento flexural de algunos cabalgamientos variscos plegados (Pulgar et al., 1999) y a la inversión tectónica de las fallas distensivas que dieron lugar a las cuencas mesozoicas. Los esfuerzos alpinos se disponen aproximadamente N-S (Lepvrier y Martínez García, 1990). Así, las estructuras que sufrieron la mayor parte del acortamiento alpino, están dispuestas con un rumbo E-O, perpendicular a la dirección de esfuerzo compresivo máximo (Cabalgamientos del sector nororiental de la Zona Cantábrica, Falla de Llanera, etc.).

Una de las fallas alpinas más importantes en cuanto a su relevancia cartográfica, es la *Falla de Ventaniella* (Julivert, 1960), con orientación NO-SE, que se prolonga a lo largo de toda la Zona Cantábrica (Fig 3.4a), con un desplazamiento inverso oblicuo, de carácter dextrógiro con elevación del bloque norte (Álvarez Marrón, 1989). Su desplazamiento en dirección es de unos 4 a 5 km. Su trazado completamente rectilíneo y la constancia del valor del desplazamiento están indicando que es un accidente posterior a la formación de toda la estructura en arco de la Zona Cantábrica.

Otra de las estructuras de mayor entidad es la *Falla de Llanera* (Fig 3.4a). Esta falla, con orientación E-O, muestra un importante juego normal relacionado con los procesos extensionales mesozoicos; este juego normal se corrobora con la conservación de la sucesión permo-jurásica en el labio norte, mientras al Sur, el cretácico inferior se apoya directamente sobre el basamento varisco (Almela y Ríos, 1962). La inversión tectónica posterior de esta falla produjo, principalmente, el levantamiento del labio superior, cuya erosión dio lugar a una cuña clástica representada por la Cuenca terciaria de Oviedo (Fig 3.4b). En el bloque superior, los materiales mesozoicos presentan generalmente una disposición subhorizontal, con buzamientos suaves, a excepción de las proximidades de la falla, donde aparece una banda de cabalgamientos y pliegues apretados vergentes al sur, denominada *franja móvil intermedia* (Ramírez del Pozo, 1969).



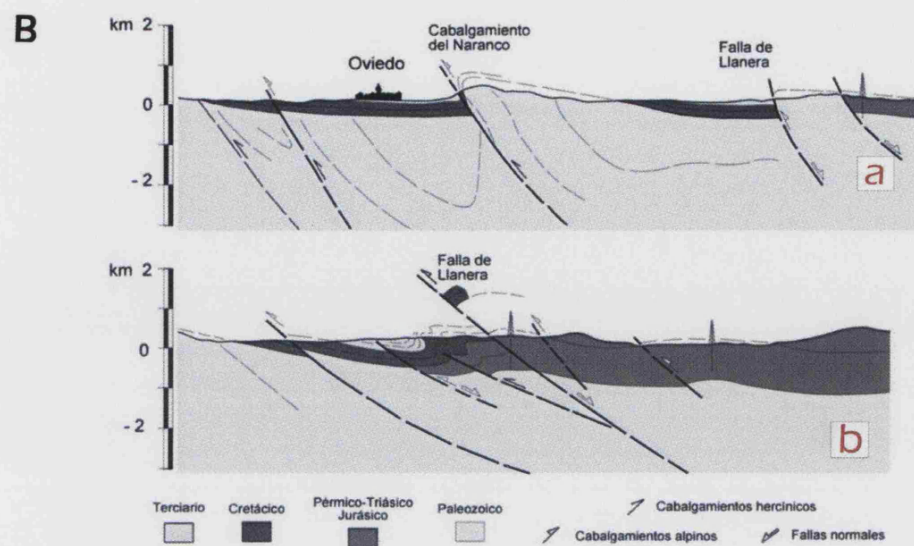


Fig. 3.4. (A) Mapa geológico de la parte central de la Cordillera Cantábrica. (B) Cortes (a y b) transversales de la cuenca meso-terciaria de Oviedo. Tomado de Pulgar et al., (1999).

4. LAS MINERALIZACIONES

Los yacimientos de fluorita en Asturias se presentan con morfologías de capas y mantos (estratoligados), o bien en forma de filones. Los yacimientos estratoligados están relacionados espacialmente con la discordancia existente entre el basamento paleozoico y la cobertera permotriásica, ligados a estratos subhorizontales que corresponden a brechas y conglomerados carbonatados. A este grupo pertenecen las mineralizaciones más importantes en los tres principales distritos mineros son, de este a oeste, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (Fig 3.2). Los yacimientos filonianos, suelen encontrarse asociados a fracturas generalmente subverticales, y a cavidades cársticas, y se hallan encajados en el basamento paleozoico, normalmente calizo. Pertenecientes a este grupo existen yacimientos importantes que fueron explotados, los filones Aurora y Obdulia, en el distrito de Caravia-Berbes, y numerosos filones menores localizados geográficamente más al Sur que el resto de las mineralizaciones.

4.1 DISTRITO DE CARAVIA-BERBES

4.1.1. Situación geográfica

Todas las mineralizaciones del distrito de Caravia-Berbes están situadas en un área de unos 12 km² que se extiende entre las localidades de Ribadesella, al E, y Colunga, al O. Hacia el S, limita con las cordilleras del Sueve y del Fito. Para este trabajo, se han muestreado algunos de los numerosos afloramientos y minas de fluorita existentes en el distrito (Fig 4.1).

- *El Frondil* (coloquialmente llamado también “*La Paredona*”): es un antiguo frente de explotación situado en el extremo occidental de la Playa de Vega, perteneciente al concejo de Ribadesella en la parte más oriental del distrito de Caravia-Berbes.
- *San Lino*: antigua cantera situada aproximadamente a 1km al norte de la localidad de Caravia Alta, perteneciente al concejo de Caravia.
- *Valnegro*: antigua cantera situada unos 500 m al sur de la localidad de Caravia Baja, en el concejo de Caravia.
- *Mina Emilio*: mina de interior situada aproximadamente unos 500 m hacia el sur de la localidad de Loroñe. Esta mina se encuentra actualmente en explotación.

- *Filón Aurora*: explotación a cielo abierto, actualmente abandonada, situada aproximadamente a 1km de San Lino y muy próxima a la localidad de Caravia Alta.
- *Filón Obdulia*: antigua explotación a cielo abierto abandonada, situada a 500 m al sureste de Valnegro muy próxima a la localidad de Duyos.
- *FASA*: antigua explotación a cielo abierto situada entre las explotaciones del Filón Aurora y Filón Obdulia.
- *Toniellu*: antigua cantera de calcita, situada en la zona sur del distrito.

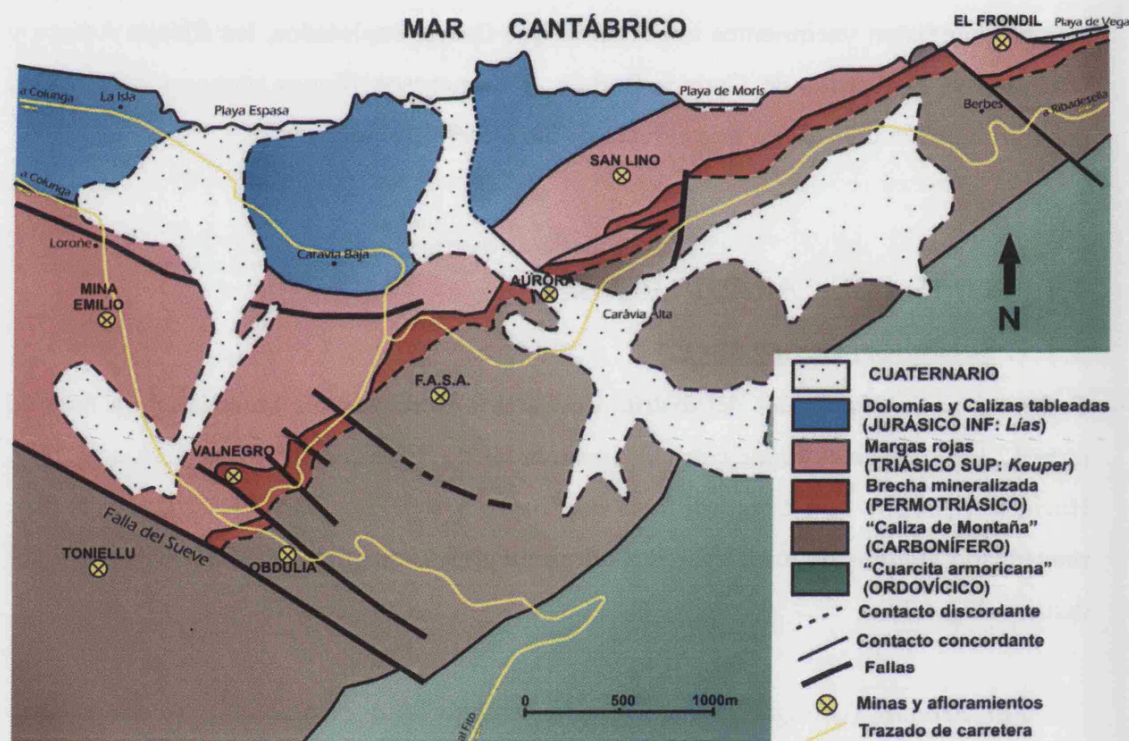


Fig. 4.1. Mapa geológico del distrito de Caravia-Berbes (Modificado de Tejerina y Zorrilla, 1980).

4.1.2. Estructura y disposición de la mineralización

El distrito presenta una unidad muy marcada, con todas las mineralizaciones importantes localizadas en su parte Este. Sin embargo, hacia el Oeste, aunque las características geológicas son similares, no se han encontrado más que indicios.

Una característica diferencial en este sentido es que aquí, el Muschelkalk se presenta transgresivo sobre el zócalo carbonífero, mientras que hacia el Oeste se sitúa sobre una serie progresivamente más potente atribuible al Buntsandstein (Tejerina y Zorrilla, 1980). El zócalo del entorno mineralizado está constituido esencialmente por la “Caliza de Montaña” (Namuriense) en su parte aflorante. La mineralización filoniana encaja en estas calizas carboníferas asociada a fracturas que llegan hasta la base del Trias.

Sobre este zócalo y en neta discordancia angular y erosiva, se sitúa una brecha de cantos escasamente transportados (Lámina 1A y B), entre los que se reconocen claramente los de la “Caliza de Montaña”, y muestra todas las características de un depósito de pendiente, similar a los canchales actuales (Sánchez de la Torre et al., 1977). Su cemento es de naturaleza calcárea y color marrón, a veces rojizo que podría representar la transgresión del Muschelkalk. Esta formación es directamente correlacionable con el denominado “Conglomerado de la Riera”. Presenta una intensa silicificación y en ella se localizan la mayor parte de las mineralizaciones de este distrito. Puede alcanzar potencias de unos 20 m en zonas como Mina Emilio (Fig. 4.2 y 4.3). Sobre esta brecha se encuentra un nivel de unos 10 m de lutitas y margas negras que dan paso a las potentes niveles margosos pertenecientes a las facies salobres del Keuper, que pueden alcanzar potencias entre los 100 y 200 m siendo éstas mucho mayores hacia el oeste. Estos niveles margosos del Keuper dan paso de forma gradual a la sedimentación marina de dolomías y calizas tableadas del Lías.

El comportamiento tectónico es un factor muy importante en el control de la disposición de la mineralización. El zócalo paleozoico, junto con la brecha, presentan un comportamiento competente, mientras que los materiales blandos de Keuper presentan un comportamiento plástico (Fig. 4.3). Debido a esto, las fracturas se desdibujan cuando penetran en las rocas triásicas.

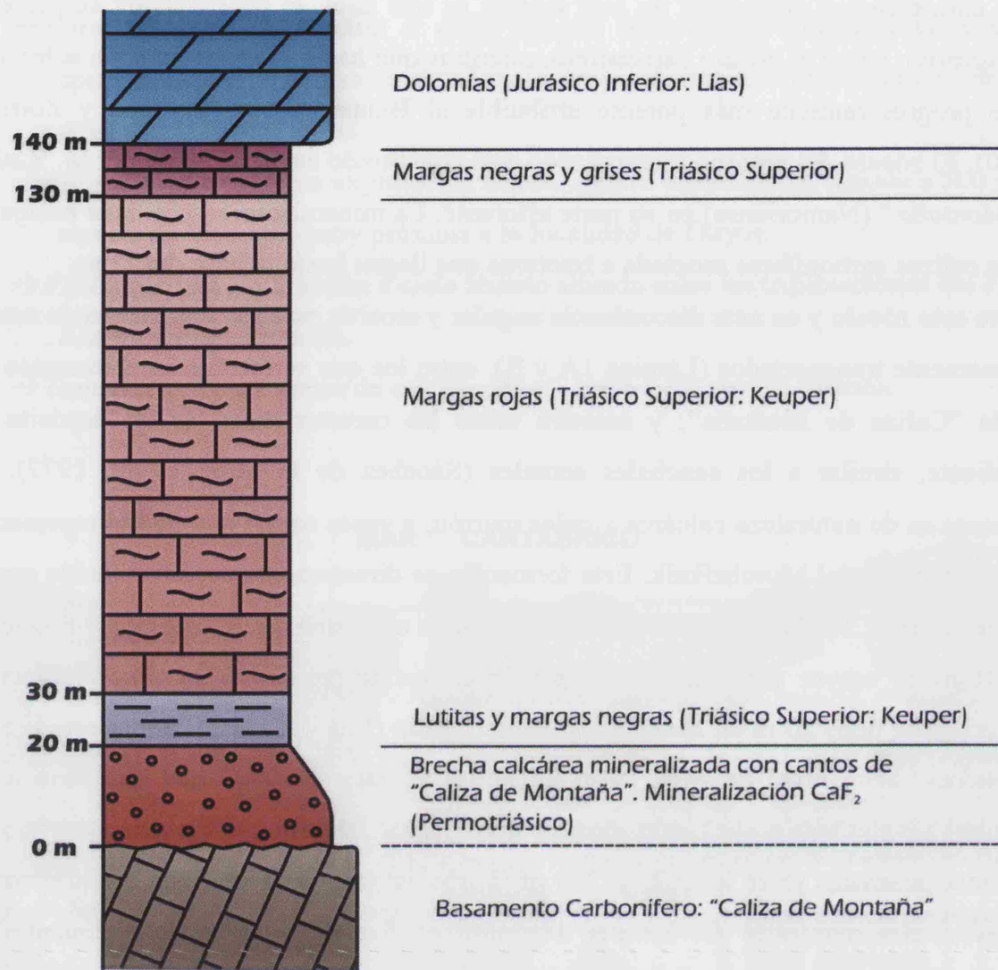


Fig. 4.2. Columna estratigráfica general de la zona de Mina Emilio.

Por lo tanto, la estratigrafía y la tectónica son los que determinan, en gran medida, la posición de la mineralización que se puede presentar en forma de filones encajados en el zócalo carbonífero, en fracturas NO-SE, como son los filones principales del distrito Aurora y Obdulia y E-O, o también en forma de capas y mantos estratoligados en los niveles triásicos próximos a las fracturas (Fig.4.3).

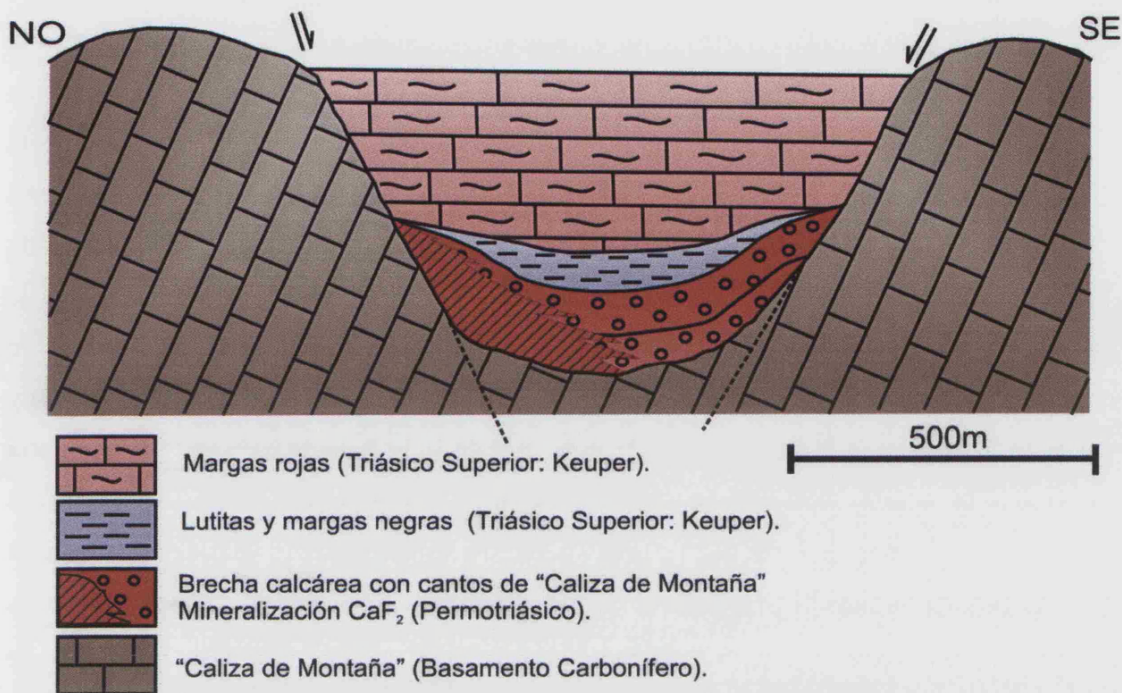


Fig. 4.3. Corte transversal de la zona de Mina Emilio

Por lo que se refiere a los filones mineralizados, la dirección NO-SE es la más representada en todo el distrito y según ésta se orientan las mineralizaciones de tipo filón más importantes: Aurora y Obdulia y otras muchas de menor entidad. Los filones presentan morfología típica en *V*, con una potencia de 3 a 4 m en la parte alta. A lo largo de ellos y controlado por las fracturas, tiene lugar el desarrollo de manifestaciones cársticas.

Las mineralizaciones estratoligadas se localizan en el techo de la brecha calcárea silicificada. Tanto el techo como el muro de la capa mineralizada son totalmente netos, y están constituidos por margas rojas impermeables, a techo, y material margoso-arenoso de comportamiento más competente, hacia muro. La presencia de esta brecha parece ser un factor fundamental para la presencia de este tipo de mineralizaciones estratoligadas. Se observan numerosas fracturas y la mineralización tiende a esterilizar a medida que éstas desaparecen.

Al sur de la localidad de Villaviciosa, existen numerosos afloramientos de rocas volcánicas de edad pérmica. La presencia de un vulcanismo regional con anomalía positiva en flúor, es un factor a considerar como la posible fuente de dicho elemento

(García Iglesias y Loredó, 1992). Este vulcanismo pérmico se conoce únicamente en la cuenca de Villaviciosa y está representado por rocas lávicas y piroclásticas que aparecen interestratificadas en los niveles detríticos de las formaciones Sotres y Cabranes, bajo la Fm Caravia, caracterizadas por presentar participación volcánica variable y en algunos casos un marcado carácter cinerítico. Se han recogido muestras de una cantera situada al sur de Viñón, próxima al cruce de las carreteras a Villaviciosa y a Santa Eulalia de Cabranes. Esta cantera constituye uno de los mejores afloramientos de estas rocas con más de 30 m de potencia. Se trata de rocas lávicas, afaníticas o microporfídicas, muy duras y de fractura concoidea, generalmente de color gris o verde muy oscuro, que varía a tonos más pardos debido a la alteración meteórica (Lámina 1C). Todas estas rocas están afectadas también por una intensa alteración hidrotermal, y se caracterizan por la presencia de abundantes pseudomorfos reemplazando fenocristales de plagioclasa, olivino y piroxeno, y por una matriz afanítica o microlítica (Lámina 1D). Por su contenido en SiO_2 (53 – 61%), estas rocas se clasifican como traquiandesitas basálticas y basaltos. En conjunto presentan características geoquímicas propias de las series calcoalcalinas ricas en potasio y se interpretan como formadas a partir de un magma basáltico generado por fusión parcial de un manto peridotítico hidratado (Valverde, 1992).

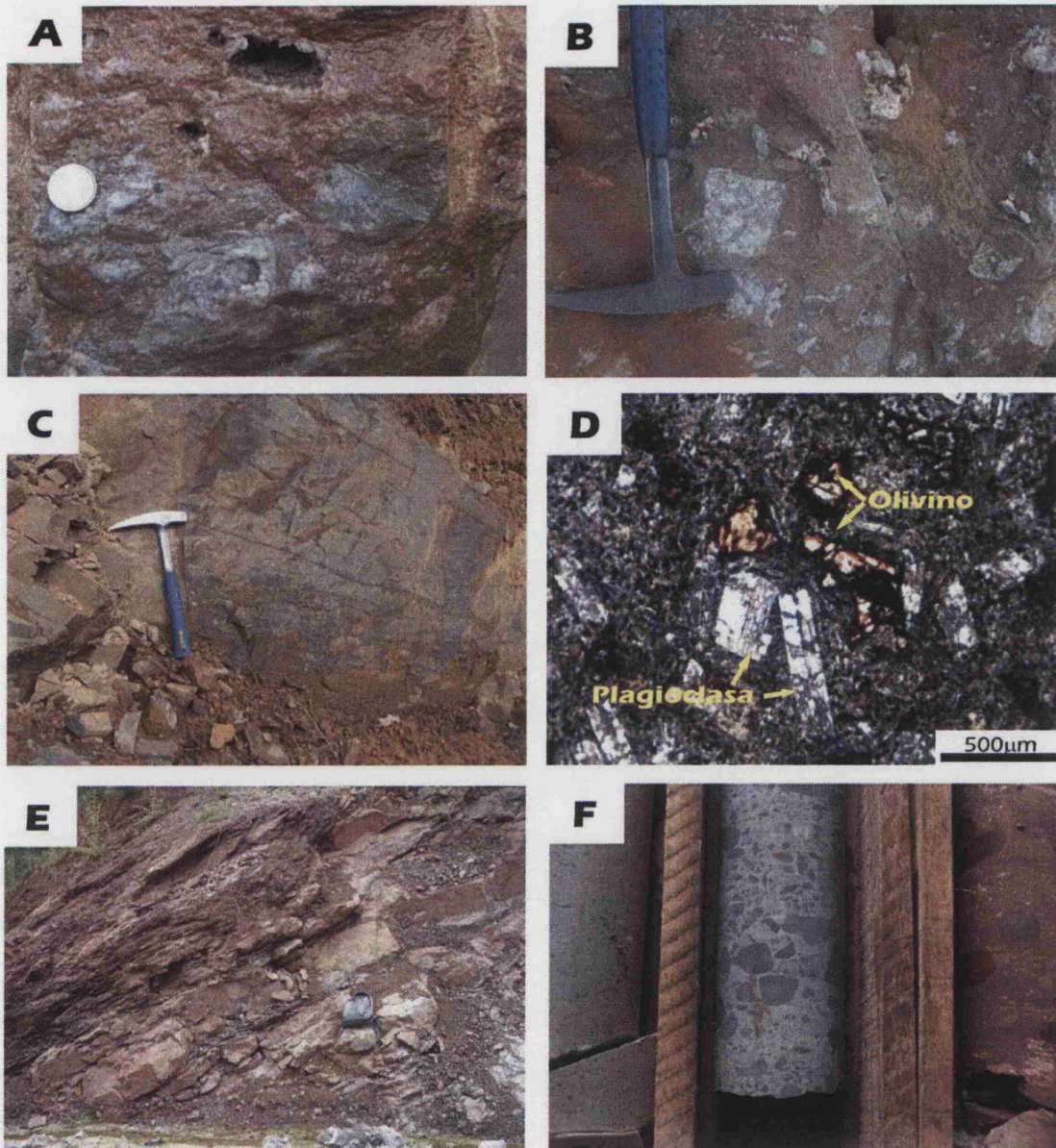


Lámina 1. (A y B) Brecha calcárea silicificada en el distrito de Caravia-Berbes. (C) Roca basáltica de la cantera de Viñón. (D) Roca basáltica alterada Lam. Delg. NC. (E) Materiales del Permotrias, calcarenitas y margas rojas en los alrededores de la mina "La Viesca", distrito de La Collada. (F) Testigos de sondeos de mina "Moscona", distrito de Villabona-Arlós. Brecha calcárea de la base del Trias. NC: Nícoles cruzados.

4.2 DISTRITO DE LA COLLADA

4.2.1. Situación geográfica

El distrito de La Collada se extiende entre las localidades de Gijón, al N y Pola Siero, al S y pertenece al concejo de Gijón. El distrito de La Collada tuvo su origen en la explotación de dos filones principales, los denominados “Collada” y “Veneros” ambos relacionados con fracturas de dirección NO-SE y distanciados entre sí unos 300 m. Actualmente estos dos yacimientos se encuentran abandonados Y su acceso es impracticable.

Se ha muestreado una mina de interior *La Viesca*, situada unos 500 m al este de la localidad de El Fresno. Esta mina se localiza sobre el eje de un anticlinal que atraviesa todo el distrito en dirección NO-SE (Fig.4.4) y constituye una mineralización superficial no muy importante pero que actualmente continúa en explotación.

4.2.2. Estructura y disposición de la mineralización

Desde un punto de vista geológico, el distrito de La Collada se sitúa inmediatamente al norte de una zona de gran complejidad tectónica en la que tiene lugar el cruce de dos grandes estructuras; la “Falla de Ventaniella”, con dirección NO-SE y la “Falla de Llanera o Intermedia”, con dirección E-O (Fig. 3.2). En general la zona responde a la estructura de un anticlinal (Fig. 4.4) en cuyo núcleo se encuentran los materiales paleozoicos, constituidos fundamentalmente por la “Caliza de Montaña” (Namuriense). De manera discordante y con base erosiva sobre el Carbonífero aparecen las unidades del Permotrias. Esta sucesión comienza con una unidad basal con unos 2 m de potencia, dependiendo de la zona, de conglomerados formados por cantos redondeados de cuarzo y arenisca y caliza con tamaños entre los 3-4 cm y limos arenosos de color granate con niveles de caliches y costras carbonatadas desde la base. Éstos aumentan y son dominantes hacia la parte alta de la unidad, aportando un aspecto brechoide a la misma, denominándose también “Brecha margosa”. Sobre ella se localiza una unidad brechoide con cantos calizos que, junto a los conglomerados basales, es una de las más importantes y más representadas del Pérmico local, debido a su gran dureza, color claro, aspecto marmóreo, con unos 30 m de potencia (Pieren et al., 1995). Es en esta unidad donde se encuentra encajada la mineralización de fluorita y barita (Fig.4.5) y es equivalente a la brecha mineralizada descrita anteriormente en el distrito de Caravia-Berbes.

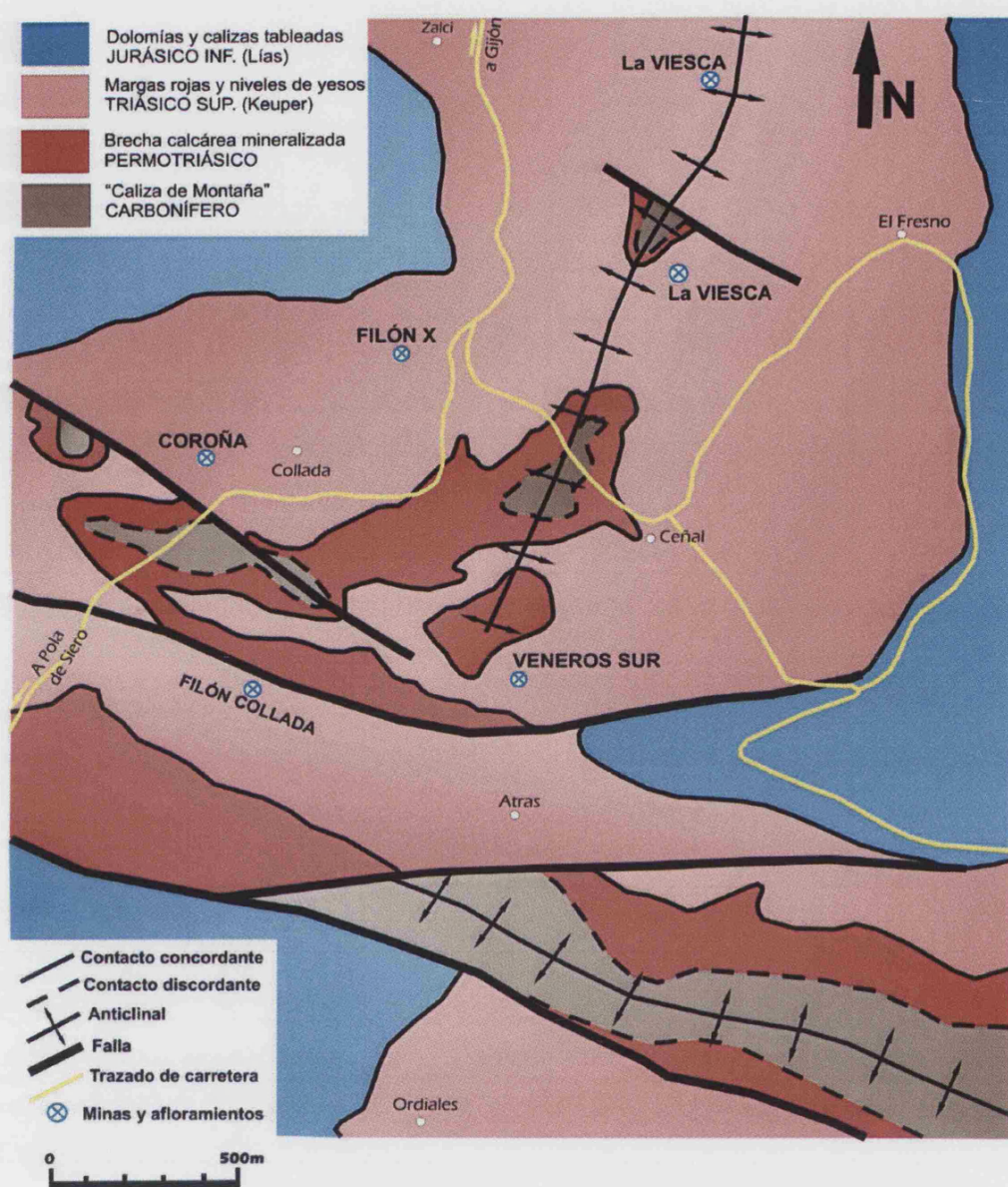


Fig. 4.4. Mapa geológico del distrito de La Collada (Modificado de Tejerina y Vargas, 1980).

En la mayoría de los casos se encuentra por encima de esta unidad mineralizada un nivel calcarenítico muy característico de color verdoso de no más de 5m de potencia. Sobre esta "brecha caliza" y mediante un contacto neto aparece un paquete de margas arenosas homogéneas, de color rojo (Lámina 1E) con numerosas cavidades de tamaños variables. Estas cavidades presentan algunos rellenos de mineralización de calcita. Este nivel, cuya potencia oscila entre los 15 y los 20 m constituye el techo de la unidad

(Fig.4.5), ya que representa una barrera para la mineralización de fluorita y barita, pues solo se encuentran en ella pequeñas geodas de calcita. Sobre él se encuentra una serie muy potente (hasta 200 m), muy monótona, de margas rojas con niveles de yesos, que dan paso a las calizas magnesianas y dolomías del Jurásico Inferior (Lías), con unos 200 m de potencia, depositados en continuidad con la unidad anterior y correspondiente al techo de la sucesión (Fig.4.5).

Tal y como se describió en el distrito de Caravia-Berbes, el estilo tectónico de estos materiales resulta un factor importante en el control de las mineralizaciones. Del mismo modo, el zócalo paleozoico y los niveles de la base del Trias presentan un comportamiento competente, lo cual les proporciona cierta permeabilidad en la base, mientras que el resto de la serie, es impermeable debido a su comportamiento plástico. La mineralización tiende a adquirir formas estratoligadas a favor de niveles de naturaleza calcárea en el contacto entre estos dos bloques de comportamientos hidrogeológicos distintos, evolucionando a filones que se encuentran encajados en la brecha y en las formaciones paleozoicas.

Respecto a la mineralización tipo filón, en el distrito de La Collada se explotaron dos filones principales, los denominados “Collada” y “Veneros” (Fig. 4.4), actualmente abandonados. El primero se encuentra asociado a una fractura con dirección E-O, que forma parte del sistema de la Falla de Llanera, y la mineralización encaja en el salto de la falla. La capacidad de profundización está controlada por las formaciones calcáreas, interrumpiéndose la mineralización en las formaciones de areniscas y pizarras del Devónico. El contenido en materia orgánica ha podido favorecer la deposición de la mineralización, pues en niveles de “Caliza de Montaña”, caracterizados por su elevado contenido en la misma, se han generado importantes reemplazamientos mineralizados, con potencias de hasta 15 m (Tejerina y Vargas, 1980).

El filón Veneros encaja en una fractura con dirección NO-SE, dislocada por otras posteriores y estériles de dirección NE-SO. Presenta una forma típica en V y se encuentra asociado exclusivamente a la brecha, aunque también a veces en la “Caliza de Montaña”, y su capacidad de profundización viene determinada fundamentalmente por las fracturas transversales.

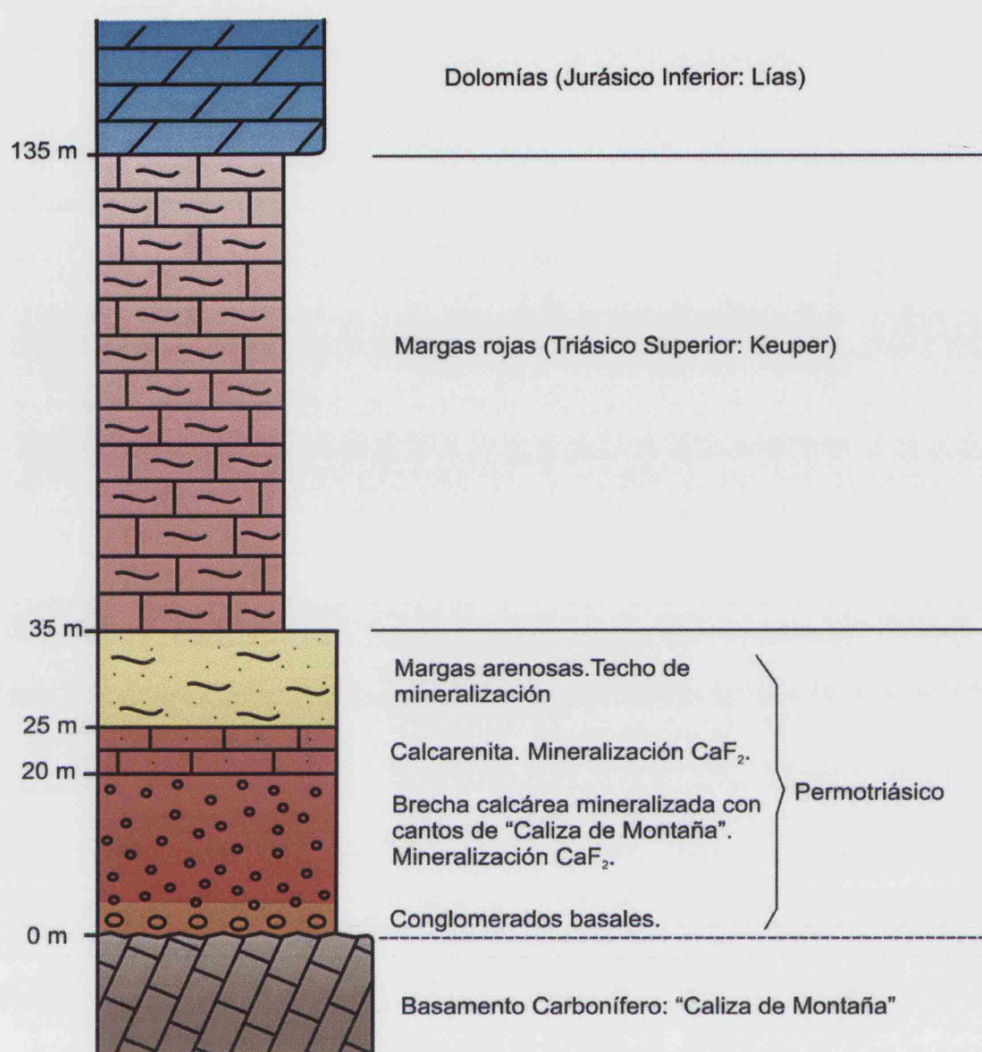


Fig. 4.5. Columna estratigráfica general del distrito de La Collada

Las mineralizaciones de tipo estratoligado están asociadas fundamentalmente a la brecha calcárea, y a los tramos calcareníticos de la base del Triás. En zonas como Veneros y La Viesca, la capa mineralizada está controlada por fracturas (Fig. 4.6), tendiendo a esterilizar a medida que se aleja de ella. La capa resulta desgajada por el movimiento de las fracturas, y el salto se presenta, normalmente, estéril, encajando el filón a partir de la posición de la capa en el labio hundido. La mineralización no ocupa todo el nivel calcarenítico, de forma que el techo es bastante difuso. El proceso de mineralización de esta capa se produce por reemplazamiento de carbonatos y siempre acompañado de una intensa silicificación.

El control general de esta zona parece estar ejercido no solo por las fracturas sino también por la presencia de un pliegue de dirección NO-SE que atraviesa todo el distrito (Fig.4.4). En la parte sur del distrito existen pequeñas mineralizaciones asociadas a este pliegue al igual que algunas importantes como La Viesca, de morfología estratoligada. Las numerosas fracturas NO-SE desgajan la evolución del pliegue anticlinal y ejercen el control último sobre la mineralización (Fig. 4.6).

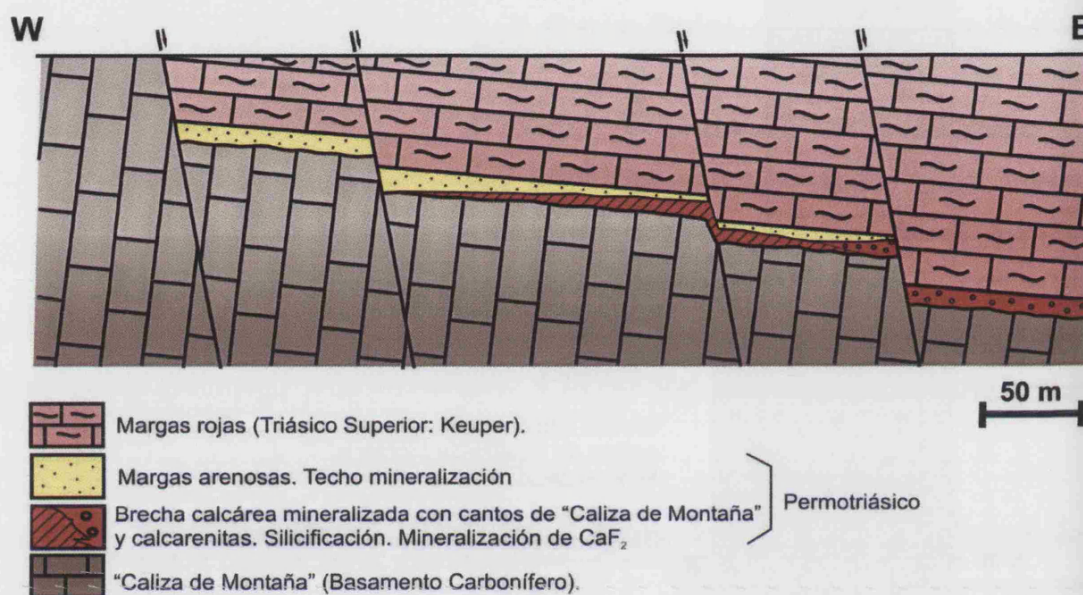


Fig. 4.6. Corte transversal de la zona de La Viesca.

4.3 DISTRITO DE VILLABONA-ARLÓS

4.3.1. Situación geográfica

El distrito de Villabona-Arlós pertenece al concejo de Llanera. Se accede a través de la carretera que une Avilés con Oviedo y se encuentra situado en el interior del triángulo formado por las poblaciones de Avilés, Gijón y Oviedo. Limita al N con la localidad de Cancienes y al S con la zona del Santofirme (Fig.4.7).

La mayoría de las muestras estudiadas proceden de una mina, "Moscona", mina de interior situada al N del distrito, muy próxima a las localidades de Cancienes y Solís. Otras minas, como "Cucona" y/o "Villabona", se encuentran actualmente

impracticables, aunque también se han recogido muestras de la cantera “Arlós”, antigua explotación a cielo abierto situada unos 2 km al suroeste de Mina Moscona.

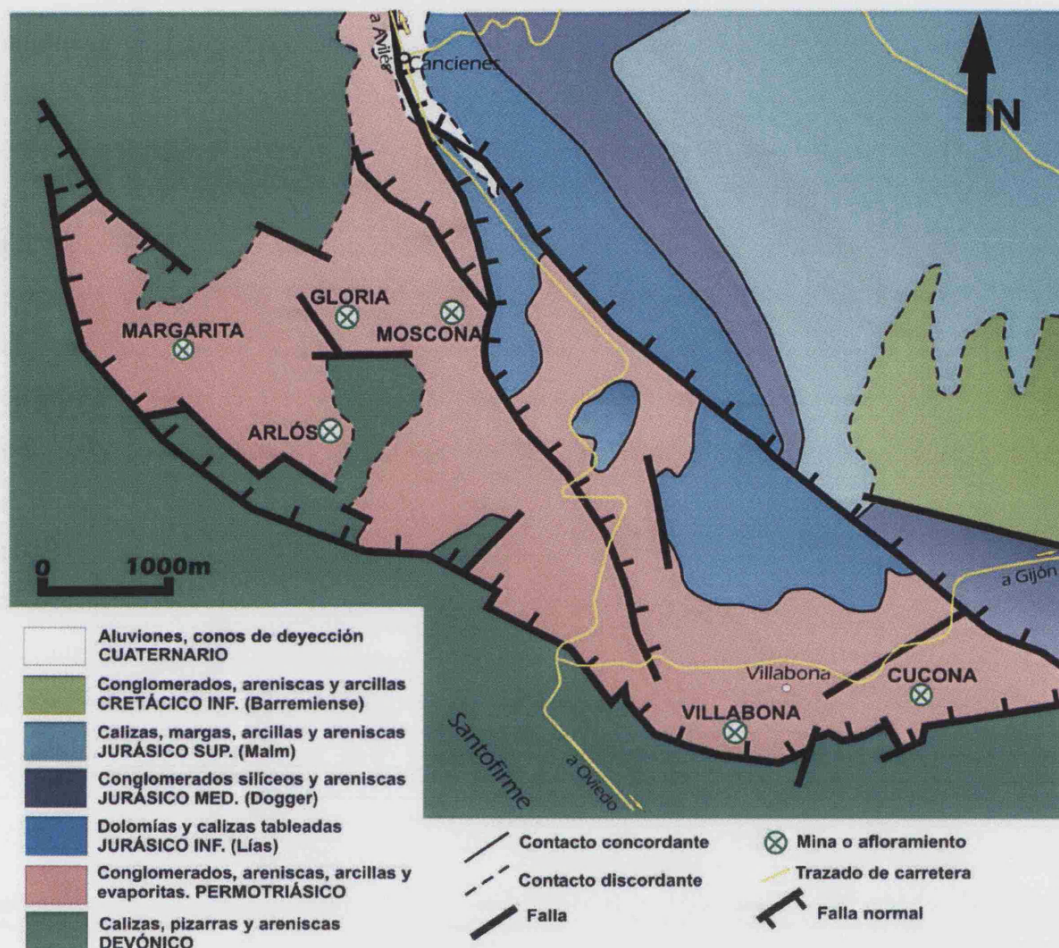


Fig. 4.7. Mapa geológico del distrito de Villabona-Arlós.

4.3.2. Estructura y disposición de la mineralización

El distrito de Villabona-Arlós es uno de los distritos mineros más famosos de Asturias, tanto por su importancia económica como por la calidad y abundancia de sus minerales. Es una zona en la que existieron numerosas explotaciones de fluorita, pero actualmente solamente “Moscona”, situada al norte del distrito, se encuentra en explotación.

Del mismo modo que en los distritos anteriormente descritos, la mineralización se encuentra asociada a la discontinuidad presente entre materiales paleozoicos y los del

Permotrias, pero en este caso, el zócalo que constituye el basamento corresponde a materiales devónicos, formados por intercalaciones de pizarras, areniscas y calizas.

Discordante sobre el zócalo devónico, se apoyan unos 50 m de caliza brechoide (Lámina 1F) de color rojizo, con intercalaciones de cantos silíceos (Fig.4.8). Hacia el techo se observan algunos niveles de una margocaliza verdosa. Por encima de esta unidad se sitúa un nivel de entre 2 y 5 m de potencia de una caliza micrítica, intensamente silicificada, en la que encaja la mineralización de fluorita (sobre todo hacia el techo) y que constituye la “capa” mineralizada (Lámina 2A). Sobre esta capa se encuentra un tramo detrítico silicificado, formado por cantos silíceos hacia el techo, que también alberga mineralización. Y por encima de él se encuentra un nivel superior de conglomerados silíceos en una matriz calcárea que marcan el final de la mineralización (Fig.4.8). Hasta este último tramo la sucesión alcanza los 70 m de potencia. A continuación se sitúa una serie detrítica de areniscas con intercalaciones de niveles de conglomerados silíceos con una potencia de unos 50 m, pertenecientes a las facies de borde del Keuper y sobre ella se encuentra un tramo muy potente (100 m) de margas rojas muy homogéneas (Fig.4.8), con niveles de yesos que constituyen las facies salobres del Keuper (Lámina 2B) y que dan paso a las formaciones de calizas y dolomías tableadas del Jurásico Inferior (Lías).

En este distrito la mineralización de fluorita se presenta en forma de filón y en forma de capas, siendo estas últimas las de mayor importancia económica. Los filones se encuentran, exclusivamente, en la zona norte del distrito (Arlós) y siempre asociada a las fallas con dirección NO-SE.

En “Moscona” la mineralización, tanto de tipo estratiforme como filoniana, se encuentra asociada a dos fallas lítricas con dirección NO-SE inclinadas hacia el E, que terminan uniéndose hacia el sur. El salto de falla es pequeño y es en él donde se localiza el filón (Fig. 4.9).

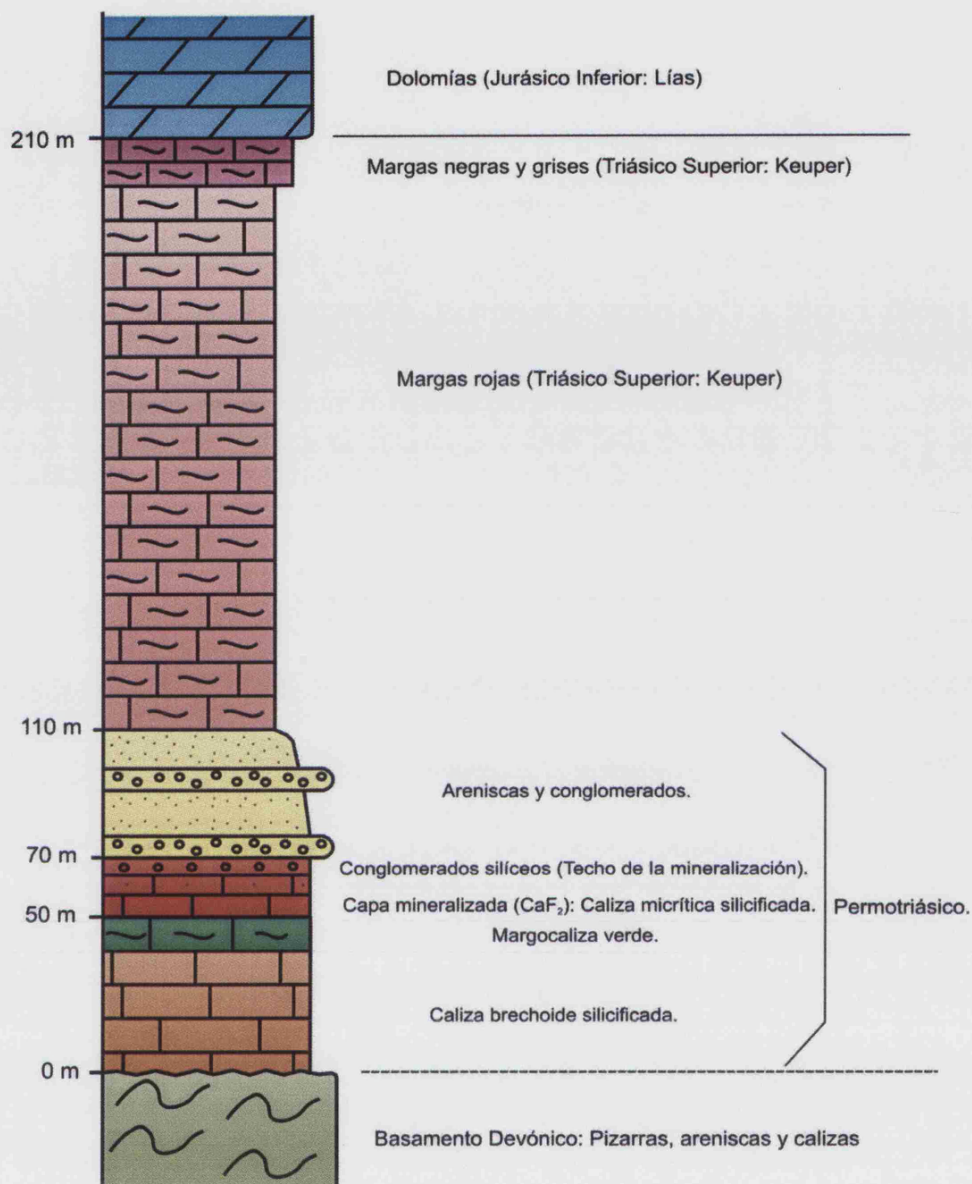


Fig. 4.8. Columna estratigráfica general de la zona de Mina Moscona.

La silicificación del encajante está muy presente en Mina Moscona siendo máxima en las proximidades de las fracturas y favoreciendo la mineralización, la cual va desapareciendo al alejarse de las fracturas, como ocurre en el resto de los distritos estudiados.

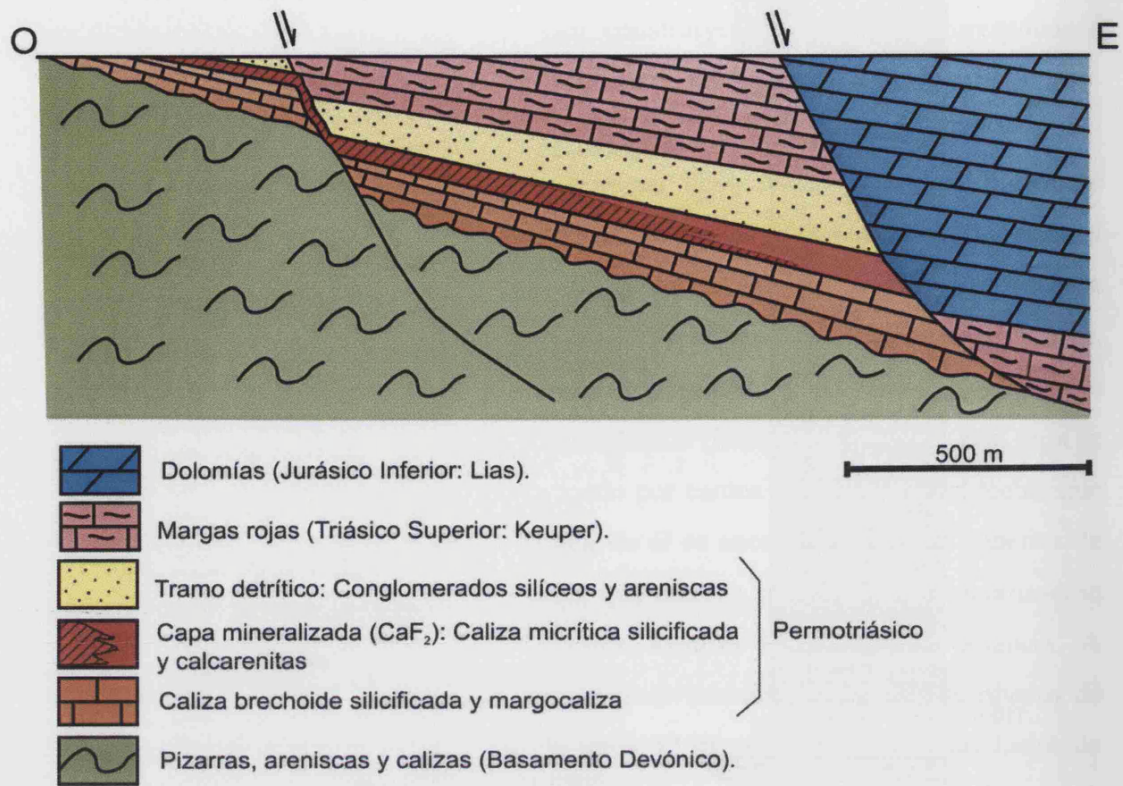


Fig. 4.9. Corte transversal de la zona de Mina Moscona

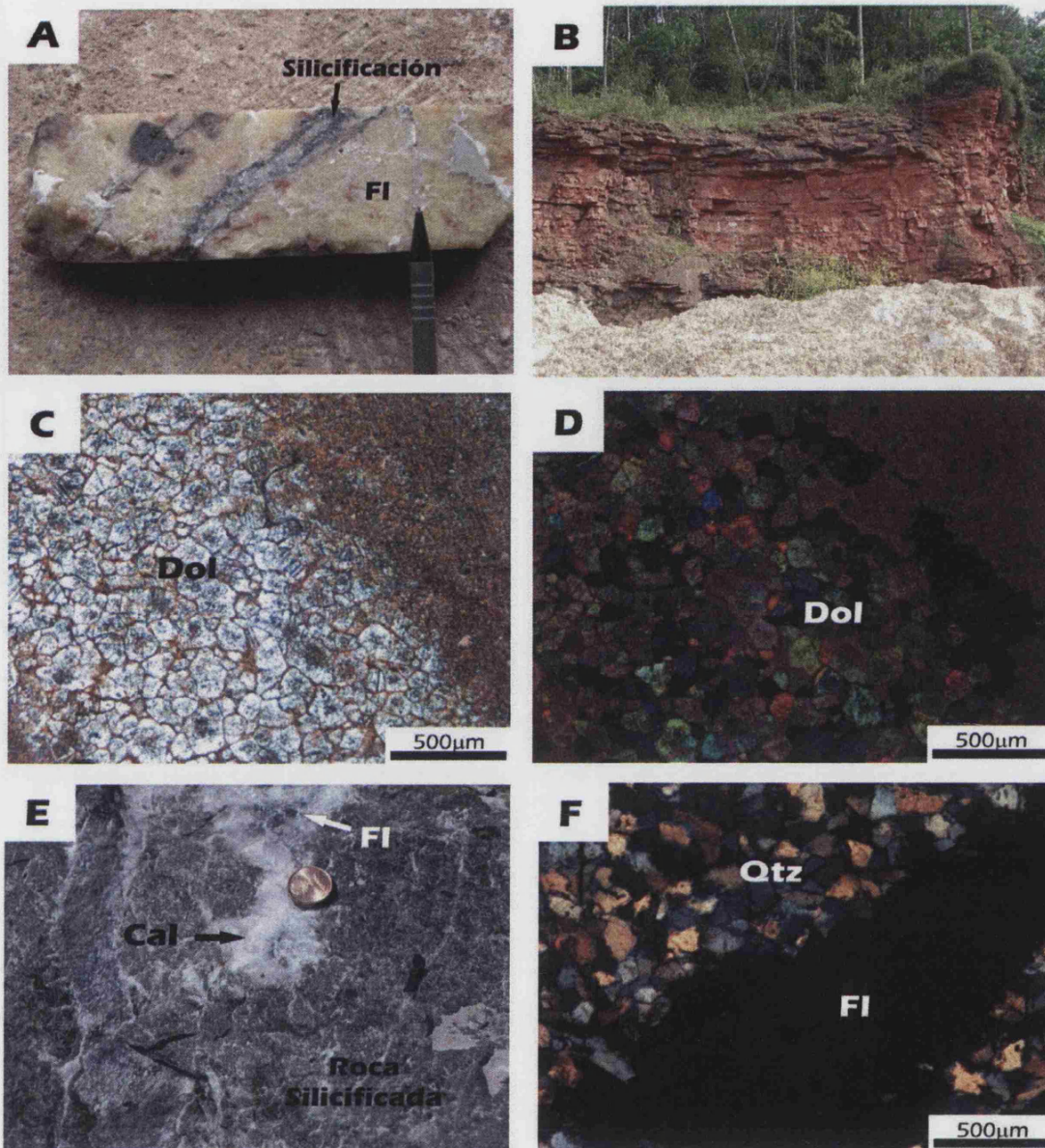


Lámina 2. (A) Caliza micrítica mineralizada o “capa” en mina “Moscona”, distrito de Villabona-Arlós. (B) Aspecto de los materiales del Trias en la zona de Arlós. (C) Dolomitización. Mosaico de cristales anhedrales con contactos curvos e irregulares. Lam. Delg. LN. (D). Idem que en C, NC. (E) Venas y relleno de fluorita y calcita en el encajante calizo silicificado, Mina Emilio, Caravia-Berbes. (F) Silicificación de la roca y relleno de fluorita. **Fl**: Fluorita, **Dol**: Dolomita, **Qtz**: Cuarzo, **NC**: Nicoles cruzados, **LN**: Luz Natural.

4.4 PARAGÉNESIS Y SUCESIÓN MINERAL

La paragénesis mineral (Fig. 4.10) es sencilla en los tres distritos y con pocas variaciones entre ellos, como consecuencia de las similitudes geológicas de todas las mineralizaciones de este tipo en la zona. Previo a la deposición de la mineralización, las rocas encajantes han sufrido silicificación y dolomitización generalizadas.

La dolomitización de las rocas encajantes, con el reemplazamiento de la calcita por dolomita ha sido casi total en algunas zonas generando un mosaico de cristales con morfologías anhedrales y de contactos curvos e irregulares (Láminas 2C y 2D). En otros casos, los cristales presentan morfologías romboédricas más regulares.

La silicificación, reemplazamiento del carbonato por formas de la sílice (cuarzo y calcedonia), es intensa y ha debido favorecer la deposición de la mineralización (Lámina 2E), pudiendo haber generado permeabilidad en la roca. La silicificación ha sido particularmente intensa en zonas próximas a las fallas, disminuyendo considerablemente con la lejanía de las mismas. Como consecuencia de esta silicificación, el cuarzo se dispone con cierta frecuencia en forma de cristales milimétricos (Lámina 2F), sobre los que crecen los cristales de fluorita y que en algunos casos los recubren.

Por lo que se refiere a los minerales que constituyen la paragénesis, es posible establecer, a grandes rasgos, que el cuarzo es más escaso en el área de La Collada, la calcita en Caravia-Berbes y que los sulfuros son notablemente más abundantes en la zona de Villabona-Arlós. Además, la barita está ausente en La Collada. Respecto a la fluorita, mientras en Villabona-Arlós se presenta con un color casi exclusivamente amarillo y con hábito cúbico, en el resto de los distritos solo se encuentran fluoritas violetas, azules o incoloras con morfologías variables.

Como resumen, la paragénesis general (Fig.4.10) en estos depósitos consiste fundamentalmente en fluorita, barita, calcita, cuarzo, dolomita y sulfuros, mayoritariamente pirita y en menor medida marcasita, calcopirita y galena.






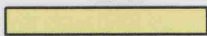




	Q1	Q2	Q3
CUARZO			
FLUORITA			
SULFUROS		 Pirita, galena, calcopirita	 Marcasita
BARITA		 BA1	 BA2
CALCITA		 CC1	 CC2
DOLOMITA			

Fig. 4.10. Secuencia paragenética. Se han considerado los tres distritos (Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós) en conjunto.

Fluorita

La fluorita se presenta de forma muy similar en los tres distritos, esto es, rellenando huecos y cavidades (Lámina 3A) junto a barita, cuarzo y calcita en la mayoría de los casos. También se encuentran cristales de fluorita en venas junto al cuarzo (Lamina 3B) o reemplazando a los carbonatos en la brecha a la que se encuentra asociada.

En el distrito de Caravia-Berbes la fluorita muestra tonalidades desde violeta oscuro a incolora, con ciertas diferencias de unas localidades a otras. En la zona de "El Frondil", la fluorita se presenta predominantemente en cristales cúbicos, de tamaño centimétrico, que van de translúcidos a transparentes, con color violeta, en ocasiones muy oscuro (Lámina 3C). En la zona de "San Lino", la fluorita presenta cubos menos desarrollados que en los anteriores, e incluso hábitos poco frecuentes como es el tetraquishexaedro. Los cristales son predominantemente incoloros, con poco brillo y con tamaños entre 1 y 5 cm de arista. En "Mina Emilio" la fluorita desarrolla cristales cúbicos con zonados de color morado o azulado (Lámina 3D), de tamaño relativamente grande, (a veces hasta 6cm de arista). Estos cristales son muy frágiles y sensibles a los cambios de

temperatura, hasta producirse casos de vértices exfoliados únicamente por el calor de la mano. Esto puede ser debido a la existencia de planos de inclusiones fluidas que rompen la continuidad física del cristal. En Mina Emilio y San Lino son frecuentes pequeños niveles de materia orgánica asociados a los cristales de fluorita.

En el distrito de La Collada, y concretamente en la zona de “La Viesca”, la fluorita se caracteriza por sus tonalidades azuladas aunque también son frecuentes las tonalidades suaves de violetas y rosados e incluso incoloros. Son característicos los cristales cúbicos con aristas biseladas (Lámina 3E), que pueden presentar grandes tamaños (hasta 15 cm de arista). La fluorita en “La Viesca” se presenta en geodas junto a calcita y cuarzo lo que sugiere una simultaneidad en la deposición de los tres minerales, aunque el hábito, casi siempre idiomórfico, de la fluorita parece indicar su carácter temprano frente a la calcita (Lámina 3F).

Los ejemplares de fluorita del distrito de Villabona-Arlós son conocidos por su color amarillo y su morfología cúbica. Concretamente en “Mina Moscona”, la fluorita se presenta formando drusas y tapizando grandes placas (Lámina 3G). No son frecuentes los cristales aislados y tampoco ejemplares con buen desarrollo de todas sus caras. El tamaño de arista suele oscilar entre 2 y 20 mm. La ausencia de cristales aislados y la pobreza en el desarrollo de caras, parece indicar una deposición rápida en un medio de gran sobresaturación (García y Calvo, 1998). Aunque el color es casi exclusivamente amarillo, se han encontrado algunos ejemplares de fluorita morada en pequeños cristales intercrecidos con cristales amarillos (Lámina 3H).

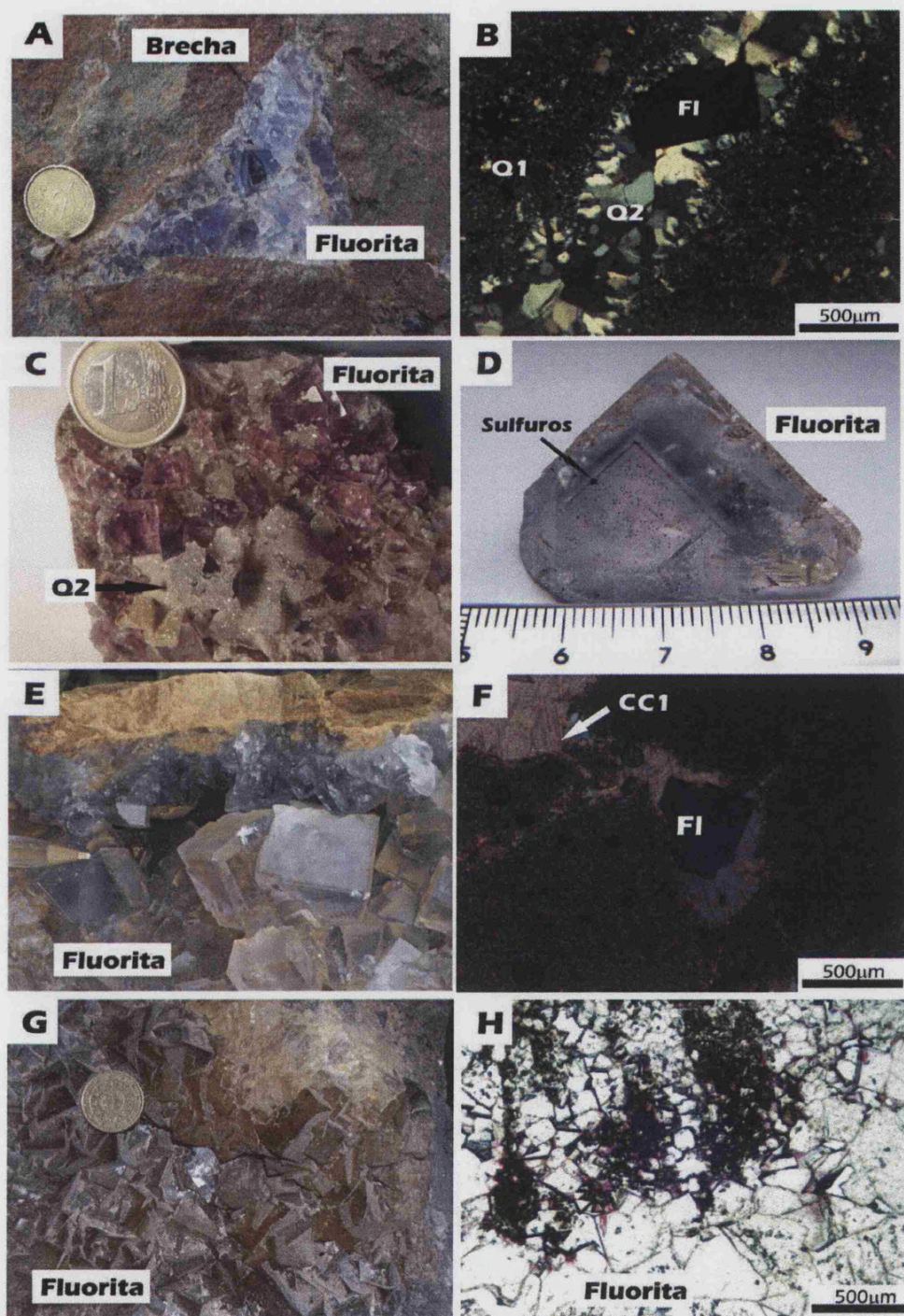


Lámina 3. (A) Fluorita incolora y morada relleno de cavidades en la brecha, Caravia-Berbes. (B) Cristal de fluorita en venas de cuarzo Q2, que atraviesa la roca silicificada. Lam. Delg. NC. (C) Cristales cúbicos de fluorita morada recubierta de pequeños cristales de cuarzo Q2, Caravia-Berbes. (D) Cristal cúbico de fluorita incolora con zonado azul y pequeños cristales de sulfuros en planos de crecimiento, Mina Emilio, Caravia-Berbes. (E) Cristales cúbicos de fluorita con aristas biseladas, La Viesca, La Collada. (F) Cubo de fluorita relleno de cavidad junto con calcita (CC1), La Viesca, La Collada. Lam. Delg. NC. (G) Fluorita amarilla, Mina Moscona (Villabona-Arlós). (H) Pequeños cristales de fluorita morada intercrecidos con fluorita amarilla, Moscona Villabona-Arlós. Lam. Delg. LN. FI: Fluorita, Q1: Cuarzo 1 (silicificación), Q2: Cuarzo 2 (relleno de venas y cavidades), CC1: Calcita (1ª generación). NC: Nícoles cruzados, LN: Luz Natural.

Cuarzo

La severa silicificación de la Caliza de Montaña y de la brecha mineralizada permotriásica se presenta en forma de tapizados de cuarzo sobre las paredes de grietas, también rellenando venas y pequeños filones junto a fluorita (Láminas 4A y 4B).

En el distrito de Caravia-Berbes se han distinguido tres generaciones de cuarzo. La primera (Q1) está formada por cristales alotriomorfos de cuarzo criptocristalino, con extinción ondulante. Corresponde a la silicificación que afecta a la roca antes de la entrada de la mineralización (Lámina 4B) y sirve de guía para la explotación de la misma. La segunda generación de cuarzo (Q2) está compuesta por cristales de mayor tamaño que los anteriores e idiomorfos. Este cuarzo (Q2) presenta texturas en peine rellenando cavidades o fracturas rodeando a cubos de fluorita e incluso recubriéndola en muchos casos (Lámina 4C). La tercera generación (Q3) la componen cristales de cuarzo con hábito bipiramidal, muy brillantes (*"Herkimer diamond-type"*) y transparentes que se caracterizan por la presencia de abundantes inclusiones fluidas que contienen hidrocarburos sólidos (partículas carbonosas de color negro) y líquidos (incoloros y muy fluorescentes a la luz UV). El tamaño de los cristales es variable, desde menores de 1cm hasta los 20 cm, pero los más frecuentes oscilan entre los 0.5 y los 3 cm. (Lámina 4D). Este cuarzo (Q3), parece ser exclusivo del distrito de Caravia-Berbes y posiblemente tardío (García Iglesias, 1978; Rykart, 1995) en la secuencia paragenética (Fig. 4.10). La mayoría de estos cristales suelen encontrarse como individuos aislados entre la mezcla de un barro formado por arcilla, calcita y cuarzo en la parte superior de la brecha mineralizada, con abundante materia orgánica, más de un 20% de carbono (García Iglesias y Touray, 1976). Esta mezcla de barro rellena huecos de lo que fueron antiguas geodas kársticas afectadas por la silicificación y posteriormente desmanteladas.

En el distrito de La Collada se observa una intensa silicificación formada por cristales de cuarzo microcristalino de aproximadamente 1 cm de tamaño, con formas bipiramidales, muy brillantes. Estos cristales de cuarzo se suelen encontrar tapizando la roca encajante, y sirven de matriz a los cristales de calcita (Lámina 4E y 4F) y de fluorita (Láminas 4G y 4H). En el distrito de La Collada únicamente se ha encontrado esta generación de cuarzo, que correspondería con el cuarzo Q2 descrito en el distrito de Caravia-Berbes y que es contemporáneo con la mineralización de fluorita (Fig.4.10).

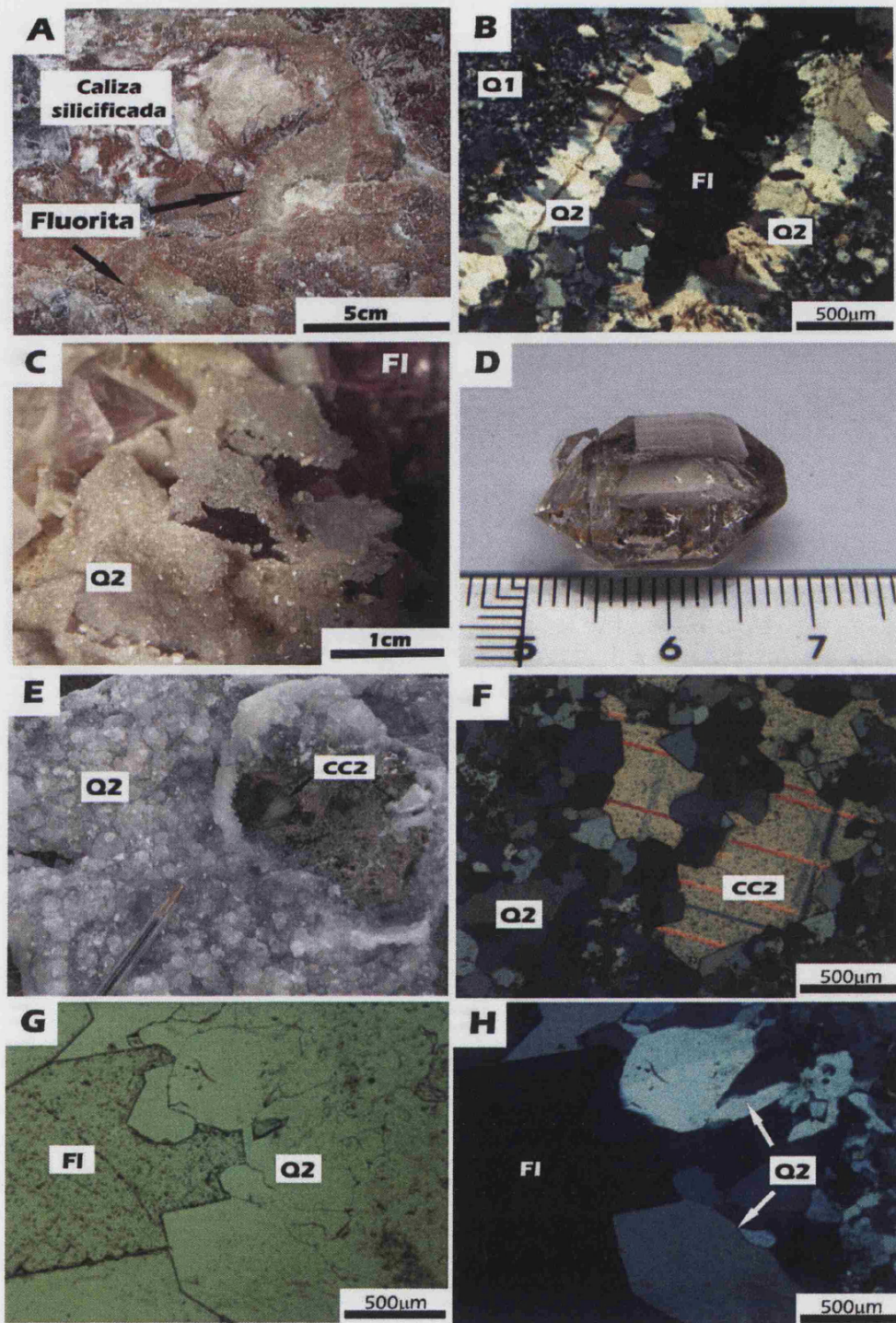


Lámina 4. (A) Caliza silicificada y fluorita masiva en Mina Moscona, Villabona-Arlós. (B) Slicificación (Q1) y relleno de venas con cuarzo (Q2), que presenta texturas en peine. (C) Detalle de cuarzo Q2 recubriendo cristales de fluorita, Caravia-Berbes. (D) Cuarzo bipiramidal con inclusiones de hidrocarburos, Caravia-Berbes. (E) Cristales de cuarzo Q2 bipiramidal que tapizan la roca, La Collada. (F) Cristales de cuarzo Q2 que rellenan cavidades junto a calcita (CC2), La Viesca, La Collada. (G) Relleno de cavidades por fluorita y cuarzo. Lam. Delg. LN. (H) Idem que G, NC. Fl: Fluorita, Q1: Cuarzo 1 (silicificación), Q2: Cuarzo 2 (relleno de venas y cavidades), CC2: Calcita tardía. NC: Nícoles cruzados, LN: Luz Natural.

En el distrito de Villabona-Arlós como en el resto, la silicificación (Q1) de las rocas encajantes es intensa, sobre todo en las proximidades de las fracturas. Sin embargo el cuarzo de segunda generación (Q2) es escaso, se encuentra solamente en pequeñas venas o rellenando huecos junto con la calcita o asociado a la fluorita.

Barita

La barita es un mineral muy abundante en el distrito de Caravia-Berbes. Está ausente en el distrito de La Collada y es escasa en Villabona-Arlós, donde se presenta con coloraciones y hábitos distintos a los presentes en Caravia-Berbes.

La barita en el distrito de Caravia-Berbes (BA-1) se presenta en su forma típica de agregados hojosos (Láminas 5A y 5B) formados por láminas de contorno irregular, divergentes, abiertos “en libro” que recubren, en la mayoría de los casos, a la fluorita formada previamente a ella (Láminas 5C y 5D). También rellena geodas junto con cristales de calcita (Lámina 5E y 5F). En Mina Emilio la barita es un mineral particularmente abundante. Aquí sigue presentándose con formas de agregados divergentes (en libro), los cristales son mucho más transparentes y brillantes, con tamaños entre 1 y 2 cm y los cristales están mejor formados que en la zona norte del distrito de Caravia-Berbes. La asociación de cristales es, a veces, tan cerrada que sólo son visibles las aristas (Lámina 5G).

Parece que la barita se deposita avanzando a través de la trayectoria reactiva que constituye la masa de fluorita. Al disponer de huecos libres, la barita se presenta frecuentemente bien cristalizada llegando a veces a componer pesadas masas estéticas perfectamente limitadas por planos de exfoliación o superficies cristalinas. Su color es blanco lechoso o beige, normalmente debido a la contaminación por arcilla o por materia orgánica. No es transparente y sólo muestra una débil translucencia en algunos bordes de las hojas, siendo además poco brillante.

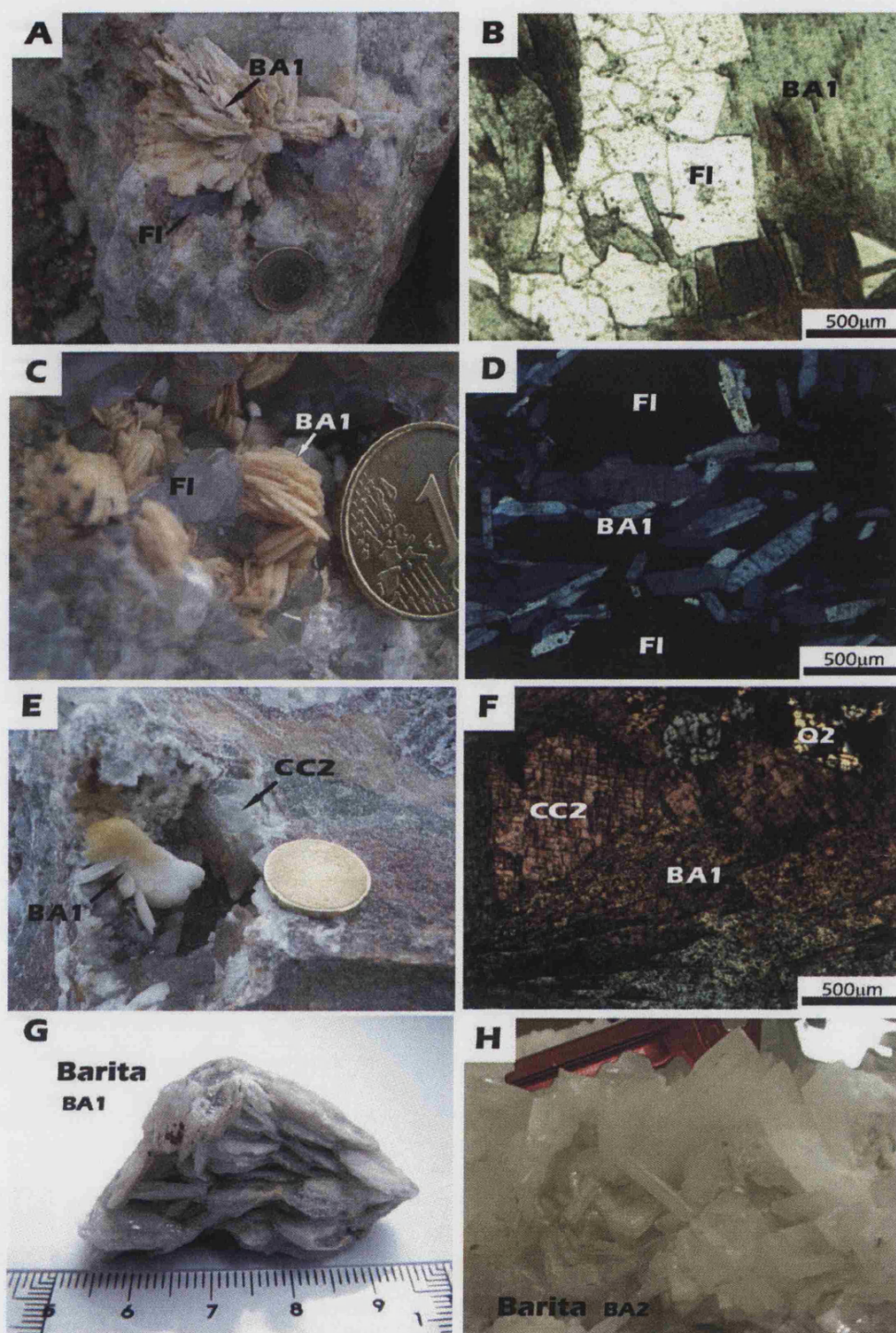


Lámina 5. (A) Agregados de barita (BA-1) recubriendo a fluorita, Caravia-Berbes. (B) Cristales idiomorfos de fluorita anteriores a la barita (BA-1). Lam. Delg. LN. (C) Agregados de barita (BA-1) crecidos sobre fluorita, Caravia-Berbes. (D) Cristales prismáticos de barita rodeando cristales de fluorita (BA-1), Caravia-Berbes. Lam. Delg. NC. (E) Geoda rellena de barita (BA-1) y calcita (CC2) (F) Asociación de calcita (CC2) y barita (BA-1). Lam. Delg. NC. (G) Agregados de cristales de barita (BA-1), Mina Emilio, Caravia-Berbes. (H) Cristales tabulares de barita (BA-2), Mina Moscona, Villabona-Arlós. FI: Fluorita, **BA-1**: Barita (1ª generación, Caravia-Berbes), **BA-2**: barita tardía (Villabona-Arlós), **CC2**: Calcita tardía, **NC**: nicoles cruzados, **LN**: Luz Natural.

La barita es escasa en el distrito de Villabona-Arlós. En “Moscona”, la barita (BA2) es un mineral tardío en la paragénesis (García y Calvo 1998), siempre posterior a la fluorita y casi siempre posterior a la calcita y, es mucho más frecuente encontrarlo bien cristalizado que masivo. En esta mina son característicos los cristales tabulares de barita de color azul celeste (Lámina 2H) que presentan la peculiaridad de intensificar su color azul al ser expuestos a la luz solar. El tamaño de los cristales oscila desde algunos milímetros hasta 10 cm.

Calcita

En la secuencia paragenética (Fig. 4.10) se han diferenciado dos generaciones de calcita. La primera generación (CC1) se encuentra asociada a fluorita, barita y cuarzo, y se presenta, en muchos casos, con hábitos romboédricos (Lámina 6A) y masas espáticas de exfoliación de aspecto lechoso. La generación más tardía (CC2) es siempre posterior a la mineralización de fluorita, se presenta con morfologías de tipo escalenoedro y combinaciones de tipo escalenoedro + prisma + romboedro, siendo algunos cristales escalenoédricos de tamaño considerable, translúcidos y con cierto brillo (Lámina 6B). Suelen crecer dentro de geodas.

La calcita (CC1) en el distrito de Caravia-Berbes suele aparecer en forma de romboedros de aspecto lechoso que rellenan huecos y cavidades junto a fluorita (Láminas 6C y 6D). En este distrito se han reconocido numerosos filones y venas encajados en la Caliza de Montaña del basamento, así como en la brecha carbonatada de la cobertera permotriásica. Estas venas están constituidas, casi exclusivamente por calcita de este tipo. También se pueden encontrar morfologías de tipo escalenoedro de calcita (CC2) en geodas sobre fluorita y barita.

La calcita es un mineral muy importante en el distrito de La Collada. Son frecuentes los agregados con romboedros de exfoliación que rodean cristales de fluorita (Lámina 6E y 6F), asociadas a venas y filones. También, se han encontrado cristales de calcita tardía (CC2) con morfologías escalenoédricas (Lámina 6B), algunos de tamaños considerables (15 a 500cm).

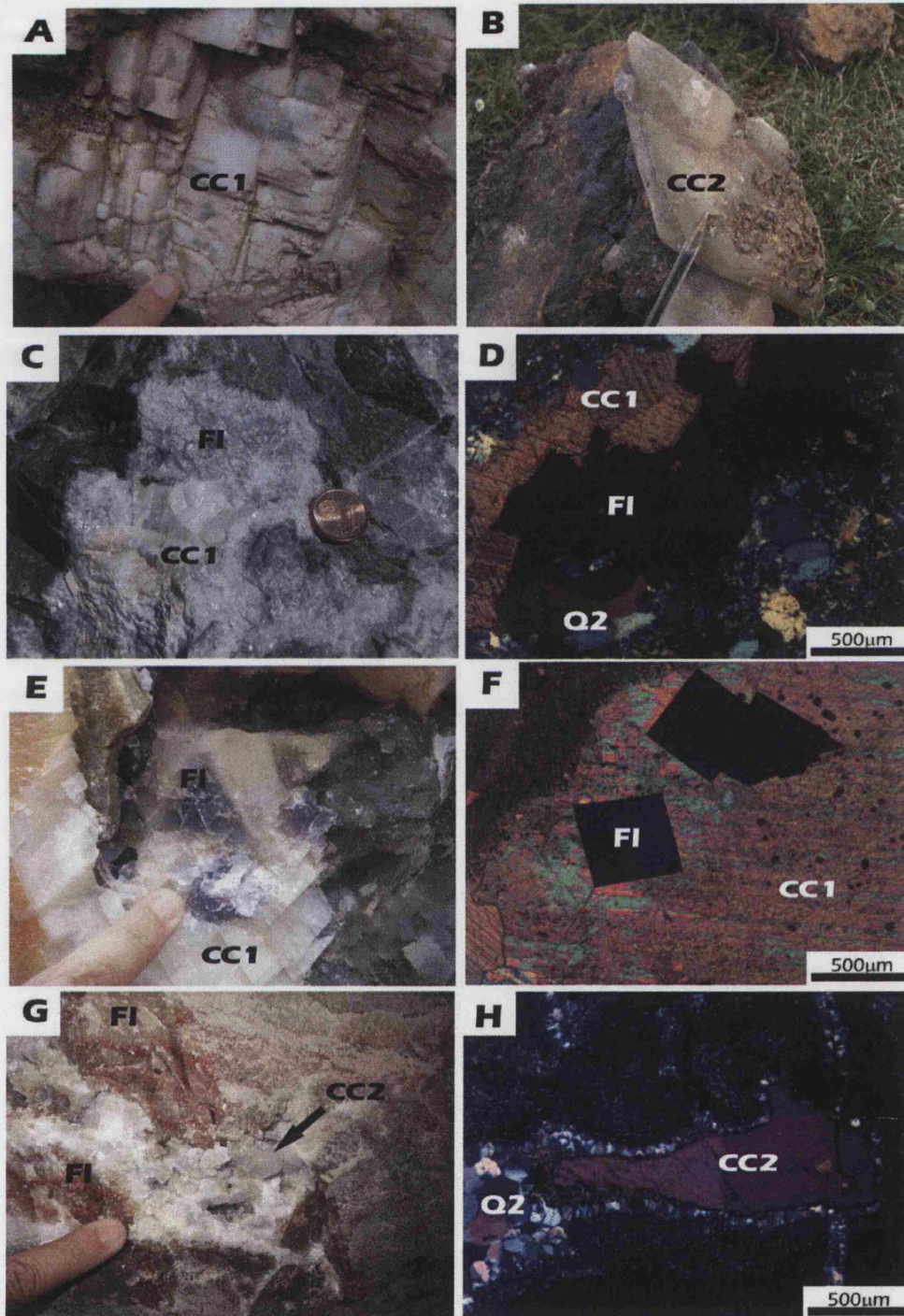


Lámina 6. (A) Calcita (CC1), masas espáticas de exfoliación, cantera Toniellu, Caravia-Berbes. (B) Calcita (CC2), con morfologías en escaloedros, La Viesca, La Collada. (C) Relleno de cavidades de fluorita, calcita (CC1) y cuarzo, Mina Emilio, Caravia-Berbes. (D) Aspecto de imagen C en Lam. Delg. NC. (E) Cristales romboédricos de calcita (CC1) recubriendo cristales de fluorita, La Viesca, La Collada (F) Cubos de fluorita rodeados por calcita (CC1), La Viesca, La Collada. Lam. Delg. NC. (G) Relleno de cavidades por cristales de calcita (CC2) y fluorita, Moscona, Villabona-Arlós. (H) Relleno de geoda por cuarzo Q2 y calcita (CC2), Moscona, Villabona-Arlós. Lam. Delg. NC. FI: Fluorita, CC1: Calcita (1ª generación). CC2: Calcita tardía. Q2: Cuarzo de relleno de venas y cavidades. NC: Nícoles cruzados.

En el distrito de Villabona-Arlós, y concretamente en la mina “Moscona”, la morfología dominante de la calcita es de tipo escalenoedro (CC2) aunque no es exclusiva, apareciendo cristales con formas combinadas de prisma y romboedro (CC1). Los ejemplares de calcita (CC2), suelen ser brillantes, incoloros, translúcidos y a veces casi transparentes, y componen grupos de cristales que crecen sobre cristales de fluorita, barita o directamente sobre la roca. Es difícil establecer con exactitud la cronología de estos cristales de calcita con respecto al resto de la mineralización, pero se evidencia con claridad que rodea y engloba cristales idiomorfos de fluorita (Lámina 6G), por lo que es posterior a ella. Así mismo, la calcita rellena cavidades tapizadas por cuarzo que es anterior a la misma (Lámina 6H).

Dolomita

La dolomita es un mineral escaso en estos depósitos. Se encuentra casi, exclusivamente en el distrito de Villabona-Arlós aunque puede aparecer, excepcionalmente, en algunos puntos de otros distritos como las minas “La Viesca” (La Collada) y “Emilio” (Caravia-Berbes).

La dolomita en mina “Moscona”, aparece generalmente cristalizada (Lámina 7A y 7B), formando los clásicos agregados en silla de montar (*saddle dolomite*), de color blanco o beige, según las zonas. En general estos grupos de cristales son pequeños y tardíos creciendo sobre el resto de la paragénesis (Lámina 7A) e incluso sobre calcita más tardía (CC2). En algunos casos se producen recubrimientos selectivos sobre determinadas caras de los cristales de fluorita.

Sulfuros

Los sulfuros son minerales accesorios en estos depósitos. Se han reconocido pirita, calcopirita, marcasita y en algunos casos galena y esfalerita.

Es muy común encontrar cristales de pirita submilimétrica en el interior de la fluorita o recubriéndola en “Mina Emilio” (Lámina 3D), “Moscona” y “La Viesca”. La posición de estos sulfuros en la secuencia paragenética (Fig.4.10) es posterior o simultánea con la fluorita que los engloba.

En el distrito de Villabona-Arlós y concretamente en mina “Moscona”, los sulfuros son mucho más abundantes que en otros distritos. La pirita se presenta generalmente como inclusiones en cristales de fluorita, como ya se ha dicho, y/o también como

recubrimientos sobre los mismos (Láminas 7C y 7D), o directamente sobre la superficie de las grietas de la caliza silicificada. Los cristales suelen ser de tamaño milimétrico, brillantes y con frecuencia con pátinas irisadas. Presentan morfologías cristalinas variadas, cúbicas (cristales de mayor tamaño), cúbicos modificados por caras de octaedro y dodecaedro, o combinaciones de ambos, aunque es difícil determinar debido al reducido tamaño de los cristales. En algunos lugares de la mina, la pirita puede ser muy abundante, dando lugar a un salpicado superficial sobre los cristales de fluorita, tan cerrado, que puede llegar a cubrir prácticamente el cristal con una capa finamente botroidal (Lámina 7C y 7D). También se encuentra marcasita asociada a pirita y esfalerita como microcristales dentro de fluorita.

En la mina “La Viesca”, La Collada, la pirita es relativamente frecuente como inclusión en cristales de fluorita. Es destacable en muchos ejemplares la perfección y nitidez de los cristales, bien cubos (Lámina 7E) o bien piritoedros diminutos. También se han encontrado zonas de recubrimientos de pirita, calcopirita y galena (Lámina 7F) asociados a la fluorita y sobre todo a las rocas encajantes (Lámina 7G).

En el distrito de Caravia-Berbes los sulfuros son escasos. Destaca sobre todo los diminutos cristales de calcopirita que siguen bandas de zonados de color dentro de fluorita Mina Emilio (Lámina 3D y 7H), aunque también se ha encontrado fluorita recubierta de pirita y calcopirita como en La Collada.

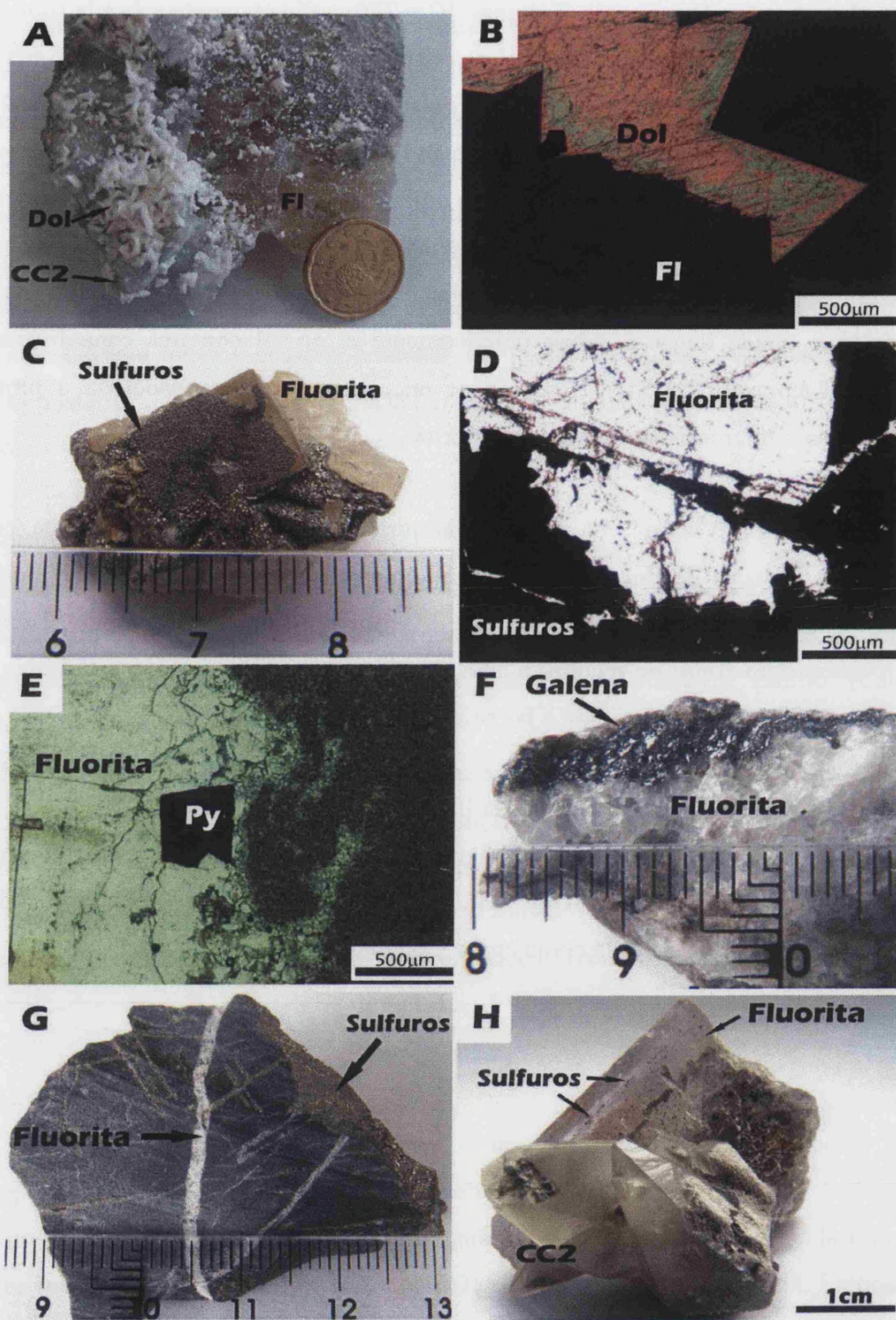


Lámina 7. (A) Cristales de dolomita *saddle* recubriendo fluorita y calcita (CC2), Moscona, Villabona-Arlós. (B) Cristal de dolomita *saddle* sobre fluorita, Moscona, Villabona-Arlós. Lam. Delg. NC. (C) Sulfuros recubriendo cristales de fluorita, Moscona, Villabona-Arlós. (D) Aspecto de imagen C en Lam. Delg. LN. (E) Cubo de pirita sobre fluorita, Moscona, Villabona-Arlós. Lam. Delg. LN. (F) Pequeños cristales de galena asociados a fluorita, La Viesca, La Collada. (G) Recubrimiento y relleno de grietas por sulfuros (pirita) en la roca encajante, La Viesca, La Collada. (H) Cristales milimétricos de sulfuros en el interior de fluorita, Mina Emilio, Caravia-Berbes. Fl: Fluorita, Dol: Dolomita, Py: Pirita, CC2: Calcita tardía. NC: Nícoles cruzados, LN: Luz Natural.

5. ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS

Con objeto de obtener información global e integrada, el tratamiento de datos obtenidos de inclusiones fluidas se ha realizado en conjunto para toda la zona de estudio.

5.1. TIPO DE INCLUSIONES Y CRONOLOGÍA

El estudio de inclusiones fluidas se ha realizado en muestras de fluorita, cuarzo, calcita y barita de los tres distritos. Todos los minerales contienen numerosas inclusiones fluidas, especialmente la fluorita violeta e incolora de Caravia-Berbes y La Collada. En las fluoritas amarillas de Villabona-Arlós son más escasas.

En la fluorita se observan inclusiones fluidas principalmente primarias, con morfologías regulares que siguen planos de crecimiento paralelos al borde del cristal (Lam 8A, B, C y D) y zonados especialmente observable en fluoritas moradas y azuladas de Caravia-Berbes y La Collada. Así mismo, es posible observar dispersas en los cristales de fluorita algunas inclusiones primarias aisladas con morfologías cúbicas (Lam 8E). En otras zonas de los cristales de fluorita se observan como inclusiones claramente secundarias, en planos de exfoliación y fractura cortan las alineaciones de inclusiones primarias (Lam 9 A). En algunos casos las inclusiones secundarias presentan un aspecto de poca profundidad, y morfología poco evolucionada de las cavidades, con bordes poco definidos, así como escasa importancia de la fase gaseosa (Lam 9 B y C). Generalmente las inclusiones estudiadas son bifásicas ($L=80\% - 90\%$ y $V=10\% - 20\%$) y de tamaño variable entre 5 y 200 μm , siendo el tamaño más frecuente entre 30 y 100 μm (Lam 8F). También se encuentran algunas inclusiones trifásicas ($L+V+$ sólidos atrapados), escasas, que contienen materia orgánica sólida.

El cuarzo contiene inclusiones con morfologías generalmente irregulares (Lam 9D), aisladas o en grupos, sin relación aparente con bordes de grano o fracturas, por lo que es difícil diferenciar entre inclusiones primarias y secundarias. La mayoría son bifásicas ($L=80\% - 95\%$ y $V=5\% - 20\%$) con tamaños variables entre 5 y 200 μm (Lam 9E), aunque también se han encontrado abundantes inclusiones monofásicas de pequeño tamaño ($< 5\ \mu\text{m}$ a $50\ \mu\text{m}$). El estudio de inclusiones fluidas se ha realizado en el cuarzo (Q2) de Caravia-Berbes y en la única generación de cuarzo reconocible en La Collada.

Los cuarzos bipiramidales tardíos (Q3) que se encuentran en el distrito de Caravia-Berbes poseen inclusiones con hidrocarburos, que se pueden encontrar en forma de materia carbonosa sólida de color negro (bitúmen) y cristales de grafito (Arcos y Tornos, 1997), en fase líquida o ambas. Estas inclusiones presentan un gran tamaño, hasta 250 μm y algunas son, incluso, visibles de “visu”. Las inclusiones con petróleo son fácilmente reconocibles por su fluorescencia al iluminarlas con luz ultravioleta (Lam 9F). alguna inclusión fluida de este tipo, con hidrocarburos líquidos, se ha identificado también en fluorita de color morado e incoloro, de la zona de El Frondil (Caravia-Berbes). Estas inclusiones tan escasas, que su presencia puede considerarse anecdótica.

La calcita presenta inclusiones fluidas aisladas y de un tamaño que oscila entre 30 y 150 μm e inclusiones orientadas en fracturas, más pequeñas (< 5 μm a 50 μm), claramente secundarias. Todas presentan dos fases, con líquido dominante (V entre un 5 y un 30 %, aunque 20 % es el valor más representativo). La proporción de fase vapor no varía en ambos tipos. Son frecuentes las inclusiones rotas, estiradas y los procesos de estiramiento “*necking down*”.

El tipo de inclusiones dominante en la barita es el monofásico. Tanto en Caravia-Berbes, como en Villabona-Arlós, la barita contiene abundantes inclusiones monofásicas de tamaño variable (< 5 μm a 50 μm) orientadas y sin orientar. Menos numerosas son las inclusiones bifásicas (5 a 15 % fase vapor) que se agrupan en zonas mas claras de la barita o siguiendo fracturas. Algunas inclusiones bifásicas de mayor tamaño ($\approx 100 \mu\text{m}$) se presentan rotas y con “*necking down*”. En los procesos de enfriamiento - calentamiento se ha observado numerosos fenómenos de metaestabilidad que han invalidado muchos de los datos obtenidos.

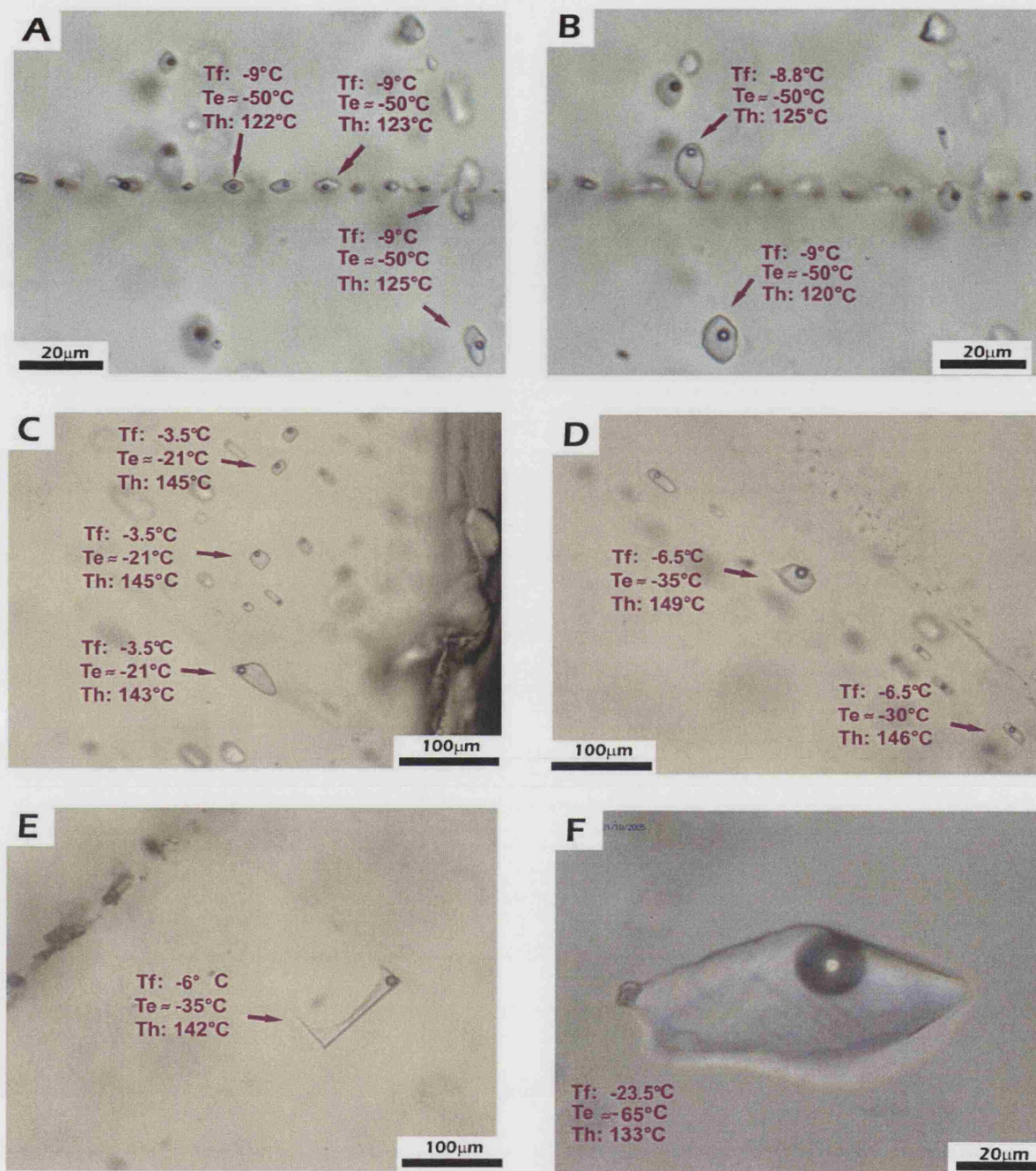


Lámina 8. (A) Planos de inclusiones fluidas primarias (tipo B1) en fluorita incolora, San Lino, Caravia-Berbes. (B) *Idem.* que en A (distinto enfoque). (C) Plano de inclusiones fluidas primarias (tipo A) en fluorita morada, El Frondil, Caravia-Berbes. (D) Inclusiones fluidas primarias (tipo B1), misma muestra que en D. (E) Inclusión fluida primaria (tipo B1) aislada en fluorita morada, El Frondil, Caravia-Berbes. (F) Inclusión fluida primaria (B2) aislada en cristal de fluorita incolora, Mina Emilio, Caravia-Berbes.

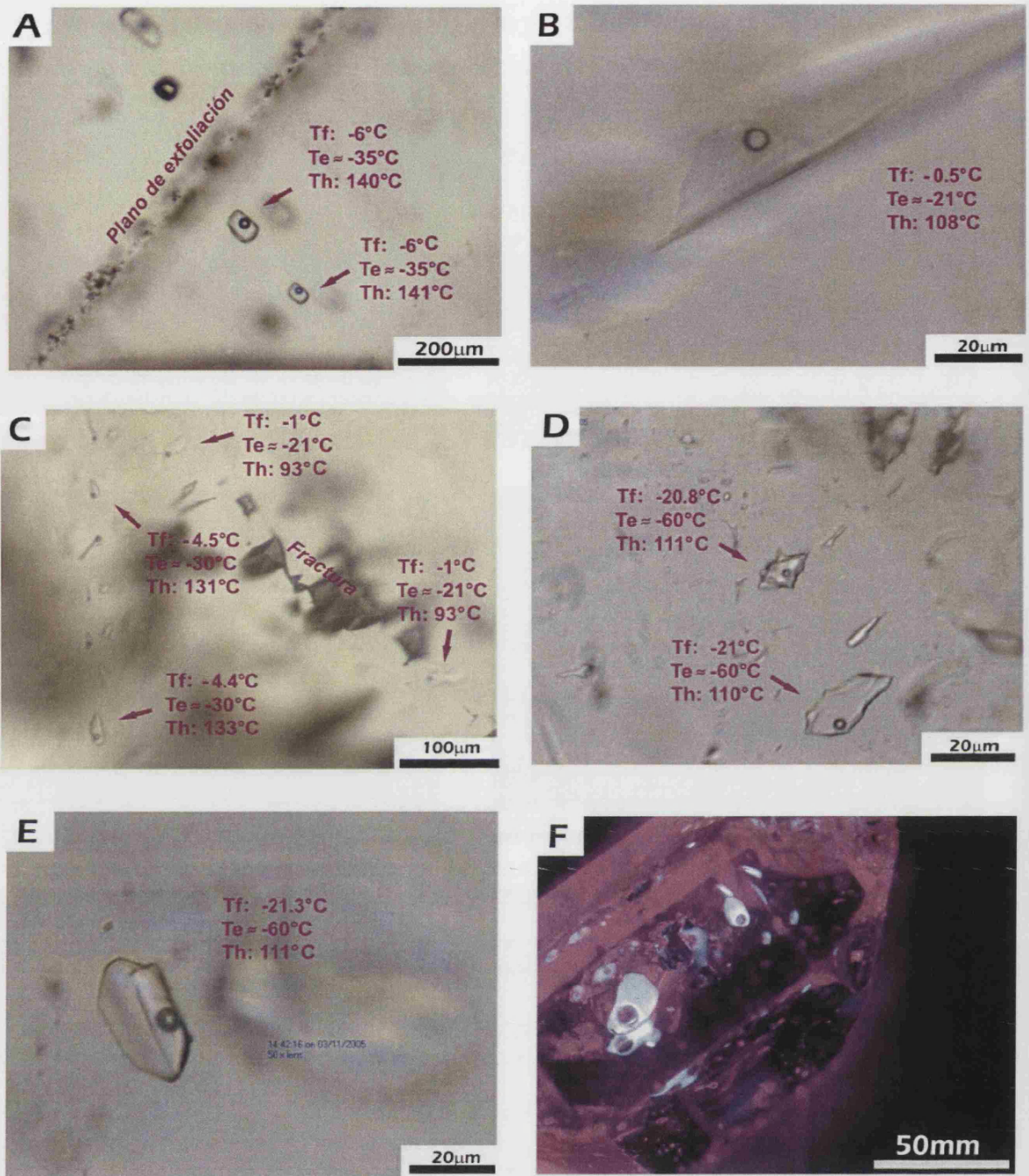


Lámina 9. (A) Inclusiones fluidas secundarias en plano de exfoliación cortando inclusiones primarias (tipo B1), fluorita morada, El Frondil, Caravia-Berbes. (B) Inclusión fluida secundaria (tipo A) asociada a fractura, Mina Emilio, Caravia-Berbes. (C) Plano de inclusiones fluidas secundarias (tipo A) con morfologías irregulares asociadas a fractura, e inclusiones primarias (tipo A) en fluorita incolora, San Lino, Caravia-Berbes. (D) Inclusiones fluidas primarias (tipo B2) con morfologías irregulares en cuarzo (Q2), La Viesca, La Collada. (E) Inclusión primaria aislada (tipo B2) en cuarzo (Q2), La Viesca, La Collada. (F) Observación bajo luz ultravioleta de cristal de cuarzo (Q3) con inclusiones fluidas de hidrocarburos líquidos que muestran fluorescencia azul.

5.2. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

5.2.1. Microtermometría

En función de las relaciones texturales observadas y los datos microtermométricos obtenidos en fluoritas y en cuarzo, calcita y barita, se han podido establecer tres tipos de inclusiones fluidas. La T_e (temperatura eutéctica de fusión de hielo), ha permitido diferenciar un fluido acuoso perteneciente al sistema H_2O -NaCl (inclusiones de tipo A) y un fluido acuoso perteneciente al sistema H_2O -NaCl- $CaCl_2$ (inclusiones de tipo B), que según la diferente salinidad se ha dividido en inclusiones de tipo B1 y B2. Los tipos de inclusiones se reconocen en los tres distritos estudiados, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, aunque no en todos los minerales.

Todas las inclusiones analizadas son bifásicas y acuosas, constituidas por una burbuja de H_2O y una fase líquida acuosa. No se ha detectado la presencia de otro tipo de gases. Los resultados obtenidos mediante microtermometría y las abreviaturas empleadas en el texto, se encuentran resumidas en la Tabla 2. No se han aplicado correcciones de presión sobre las temperaturas de homogeneización, ya que la profundidad, en el momento del atrapamiento (185 Ma, ver capítulo 7.1), era probablemente menor de 400 m (Triásico superior y Jurásico Inferior) y, por lo tanto, reducida como para tener un efecto significativo sobre las temperaturas de atrapamiento.

(i) Inclusiones fluidas de Tipo A (H_2O - NaCl)

Este fluido, caracterizado por una T_e alrededor de $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, se ha encontrado en fluoritas de los tres distritos en inclusiones primarias, y secundarias (Lam 8C, 9B y 9C). Así mismo, se ha reconocido en cuarzo de El Frondil (Caravia-Berbes) y también en cuarzo y calcita de La Collada.

Las inclusiones fluidas estudiadas muestran rangos de temperatura de fusión de hielo (T_f) similares en todos los distritos, entre -4.8 y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el distrito de Caravia-Berbes, entre -5.3 y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en La Collada y entre -4.9 y $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en Villabona-Arlós (Figs 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4), lo que corresponde a una salinidad baja, entre 0 y 8 % eq. NaCl (Naden, 1996). El rango de temperaturas de homogeneización (T_h) es amplio (Tabla 2), entre 85 y $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (moda: $120 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), pero se observa más bajo en el distrito de Villabona-Arlós, que en el resto (Fig 5.1), donde varía entre 80 y $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (moda: 90°C). Los datos

de T_h obtenidos en barita y calcita de Villabona-Arlós, son superiores a estos valores, pero deben tomarse con precaución teniendo en cuenta el reducido número de medidas que ha sido posible tomar y el riesgo de estrangulamiento (*necking down*) que tienen las inclusiones de estos minerales. La homogeneización se produce siempre en líquido.

Las inclusiones secundarias presentan una gran variabilidad en lo que se refiere a temperaturas de homogeneización con valores bajos entre los 80 y los 100 °C en algunos casos y por otro lado valores muy elevados, hasta los 250 °C posiblemente debido a procesos de estrangulamiento, ya que la mayoría de estas inclusiones se encuentran asociadas a pequeñas fracturas que afectan al mineral. Los valores de temperatura de fusión de hielo (T_f) se encuentran entre -2 y 0 °C, algo superiores a los medidos en inclusiones primarias. Esta diferencia se explica con facilidad si se tiene en cuenta que este tipo de inclusiones se forman en intervalo de tiempo muy grande, desde los momentos de crecimiento o desarrollo del cristal (pseudosecundarias), hasta etapas tardías e incluso actuales; y por tanto es lógico que su composición varíe respecto de las inclusiones primarias.

(ii) Inclusiones fluidas de Tipo B (H_2O - $NaCl$ - $CaCl_2$)

Este tipo de fluido se ha reconocido en los cuatro minerales analizados y en los tres distritos. Se realizó un proceso de enfriamiento hasta una temperatura de -90 °C y se observó como la fase acuosa congela alrededor de -60 °C en una masa congelada de color marrón, lo que indica, que estas inclusiones están constituidas por algo más que agua pura. En el proceso de recuperación de la temperatura entre -70 y -50 °C se empiezan a observar cristales individuales, lo que indica una temperatura eutéctica (T_e) baja y, por lo tanto, la presencia de $CaCl_2$ además de $NaCl$ (Davis *et al.*, 1990; Spencer *et al.*, 1990). Las T_e medidas, más bajas que la temperatura eutéctica teórica para este sistema (-52 °C) se pueden explicar por procesos de recristalización metaestable (Zwart y Touret, 1994).

Se han distinguido dos subtipos que pertenecen a este sistema (Fig 5.5). Las inclusiones fluidas de Tipo B1 (Lam 8A, 8B, 8D, 8E y 9A) presentan un rango de temperaturas de fusión de hielo (T_f) que oscila entre -9 y -6 °C en Caravia-Berbes, entre -14.3 y -5.5 °C en La Collada y de -6.1 a -5.8 °C en Villabona-Arlós (Fig 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4). Estos

datos corresponden a una salinidad total entre 9.4 y 18.4 % eq. NaCl. A partir de la temperatura de fusión de la hidrohalita ($T_{f \text{ hidrato}}$) se ha podido calcular el porcentaje en peso de NaCl y CaCl_2 (Naden, 1996). Así, las inclusiones pertenecientes a este fluido presentan una composición de 7.9 a 16 % en peso de NaCl y de 0.4 a 2.4 % en peso de CaCl_2 , aunque algunas inclusiones de este tipo pueden alcanzar valores de CaCl_2 algo más elevados que el resto, entre 4.3 y 5.7 % (Fig 5.5, Tabla 2). El rango de temperaturas de homogeneización (T_h) está más restringido que en el fluido de baja salinidad, siendo de 120 a 160 °C en el distrito de Caravia-Berbes, de 110 a 150 °C en La Collada y de 135 a 150 °C en Villabona-Arlós. Algún dato de T_h superior a este intervalo puede no ser válido, debido a procesos de estrangulamiento de las inclusiones (Fig 5.5B, Tabla 2).

Tipo de fluido	Distrito	Zona	Mineral	T _{fHIELO} (°C)	T _{fHIDRATO} (°C)	T _h (°C)	Salinidad	N
H₂O-NaCl								
Tipo A	Caravia-Berbes	El Frondil San Lino	Fluorita, cuarzo (Q2)	-4.8 / 0 moda: -4.4	--	85 / 170 moda: 140	0 / 7.5 moda: 7	55
	La Collada	La Viesca	Fluorita, cuarzo (Q2), calcita	-5.3 / 0 moda: -1.4	--	90 / 170 moda: 120	0 / 8.2 moda: 2.3	166
	Villabona-Arl	Moscona	Fluorita, barita	-4.9 / -0.5 moda: -4.3	--	80 / 125 moda: 90	0.8-7.7 moda: 6.8	27
H₂O-NaCl-CaCl₂								
Tipo B1	Caravia-Berbes	El Frondil San Lino	Fluorita, calcita, barita	-9.3 / -5.9 moda: -6.3	-22.2 / -21.4 moda: -22	120 / 160 moda: 140	9 / 12.5 %peso NaCl 0.4 / 0.5 %peso CaCl ₂	83
	La Collada	La Viesca	Fluorita, cuarzo (Q2)	-14.3 / -5.5 moda: -11.7	-22.4 / -21.4 moda: -21.7	110 / 150 moda: 135	12 / 16 %peso NaCl 0.4 / 2.4 %peso CaCl ₂	84
	Villabona-Arl	Moscona	Calcita	-6.1 / -5.8 moda: -6.1	-22.2 / -21.6 moda: -22	135 / 150 moda: 135	7.9 / 8.7 %peso NaCl 0.5 / 1.1 %peso CaCl ₂	6
Tipo B2	Caravia-Berbes	Mina Emilio	Fluorita	-24.3 / -23 moda: -24	-28 / -26 moda: -26	115 / 135 moda: 130	9.3 / 12.5 %peso NaCl 11.2 / 14.3 %peso CaCl ₂	25
	Collada	La Viesca	Cuarzo (Q2)	-23 / -17 moda: -22	-29 / -28 moda: -28	95 / 115 moda: 95	7.5 / 9.1 %peso NaCl 11.8 / 14 %peso CaCl ₂	14
	Villabona-Arl	Moscona	Fluorita	-22.4 / -18 moda: -20	-27.8 / -27 moda: -27.5	77 / 100 moda: 90	8.2 / 10.3 %peso NaCl 11 / 13.5 %peso CaCl ₂	15

Tabla 2. Datos microtermométricos de inclusiones fluidas en fluorita, cuarzo, calcita y barita de los distritos de Caravia -Berbes, La Collada y Villabona-Arlós.

T_{fHIELO}: T^a de fusión de hielo; T_{fHIDRATO}: T^a fusión del hidrato (hidrohalita); T_h: T^a de homogeneización; N: Número de medidas.

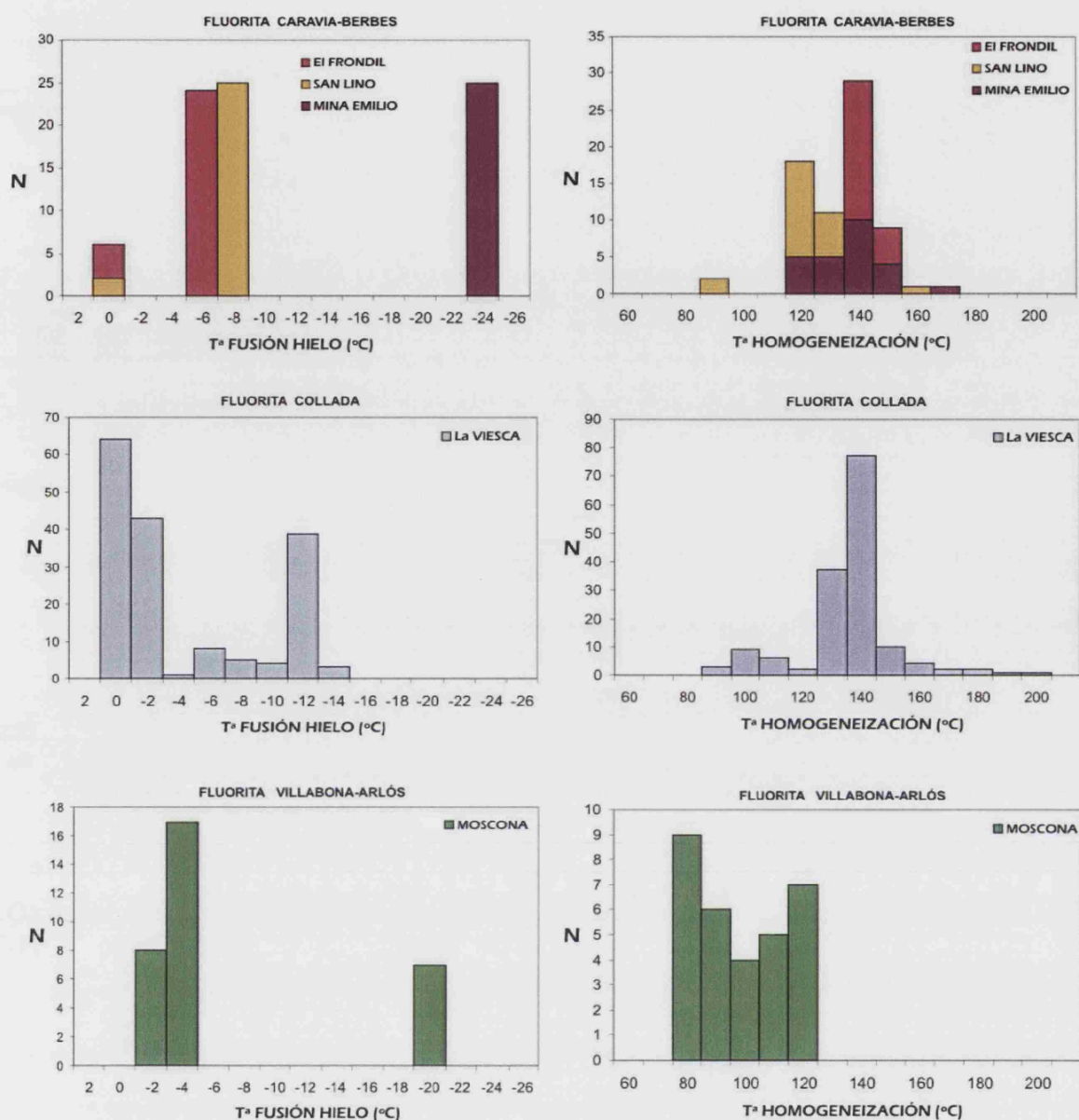


Fig. 5.1. Diagramas de frecuencia de las inclusiones fluidas primarias en fluorita de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (N-Tª fusión hielo y N-Tª Homogeneización)

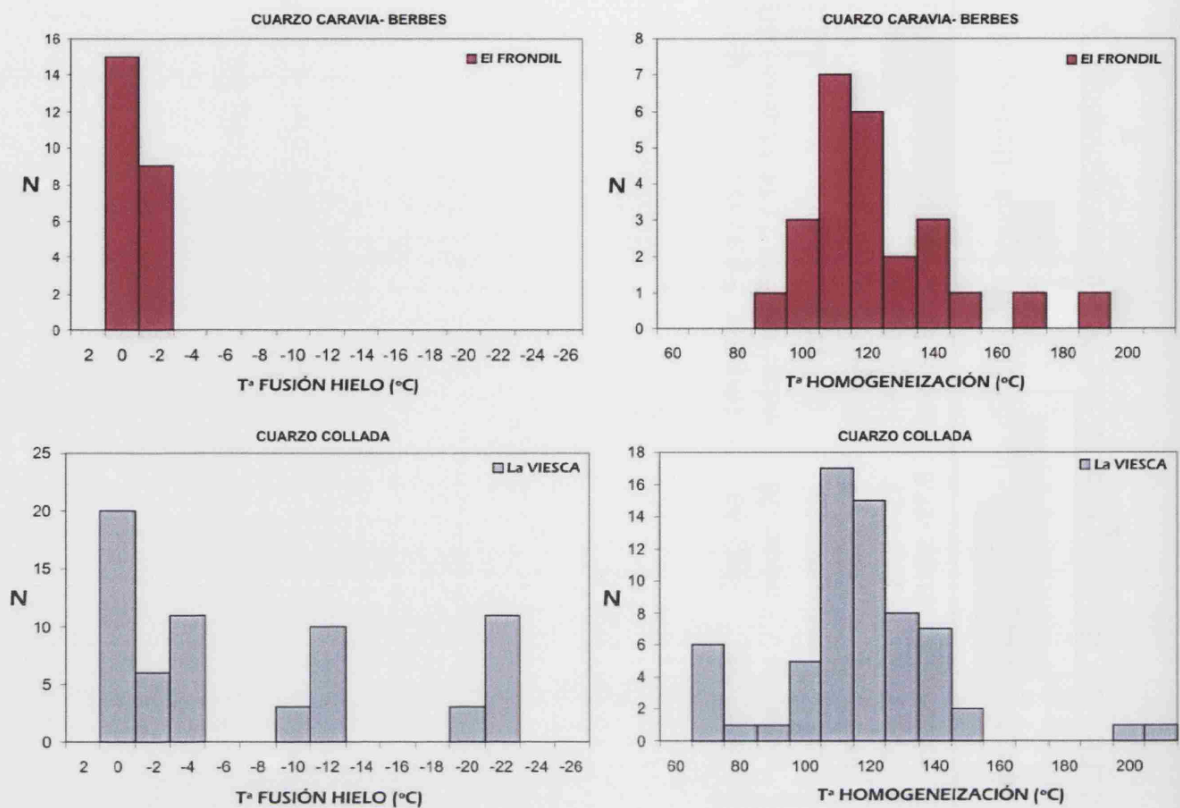


Fig. 5.2. Diagramas de frecuencia de las inclusiones fluidas primarias en cuarzo (Q2) de los distritos de Caravia-Berbes y La Collada (N-T^a fusión hielo y N-T^a Homogeneización).

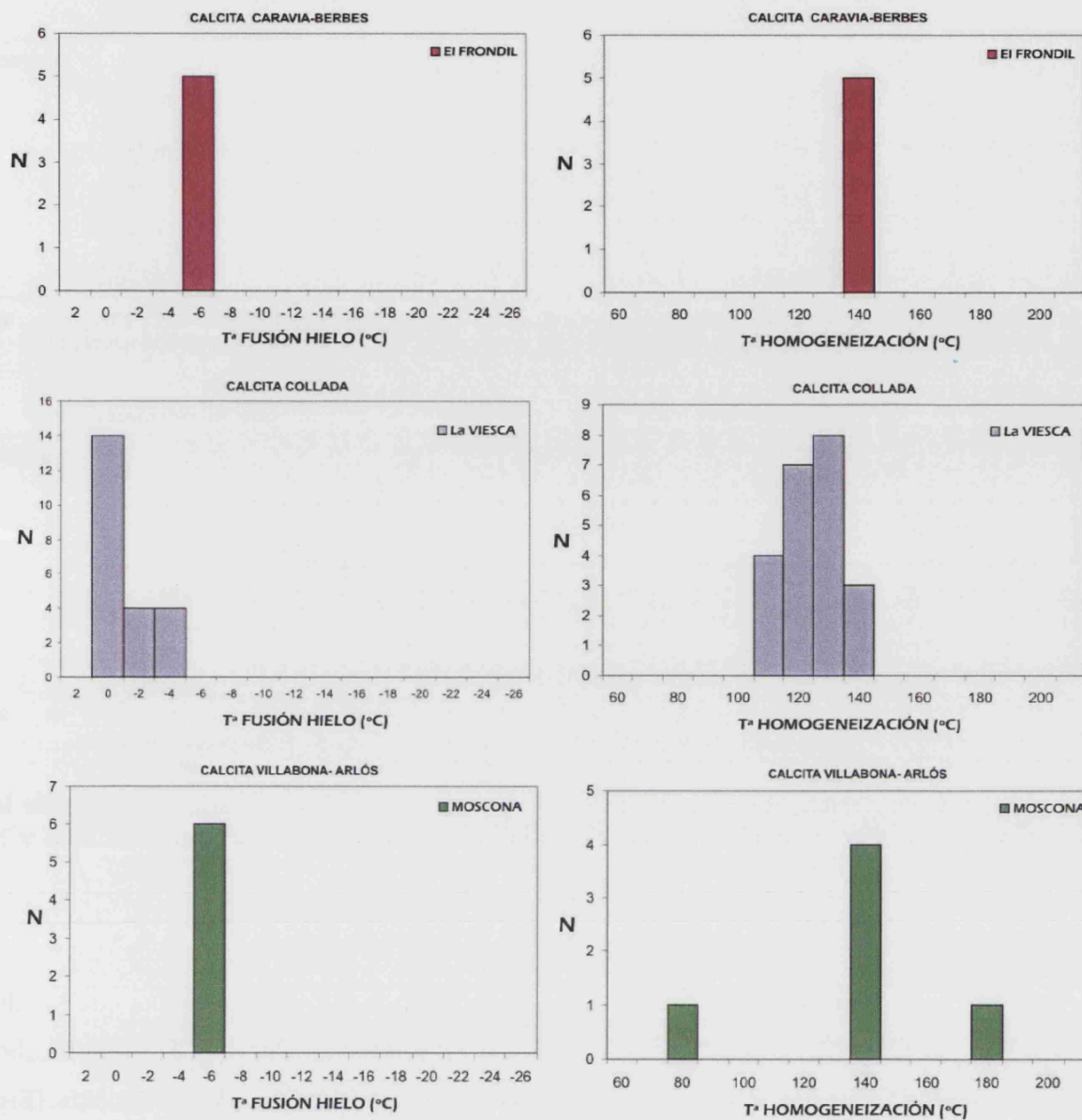


Fig. 5.3. Diagramas de frecuencia de las inclusiones fluidas primarias en calcita (CC1) de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (N-Tª fusión hielo y N-Tª Homogeneización).

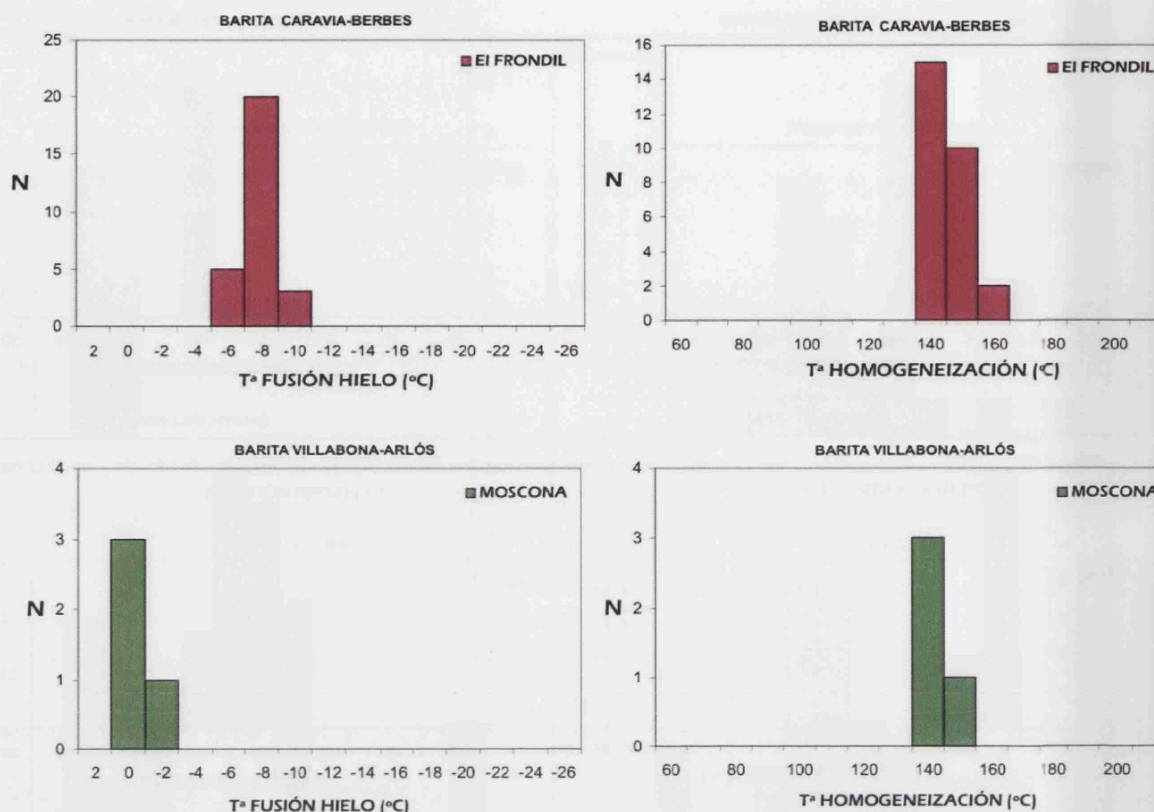


Fig. 5.4. Diagramas de frecuencia de las inclusiones fluidas primarias en barita de los distritos de Caravia-Berbes (BA-1) y Villabona-Arlós (BA-2). N-Tª fusión hielo y N-Tª Homogeneización.

Las inclusiones de tipo B2 (Lam 8F, 9D y 9E), están menos representadas que las de tipo B1. Solamente se ha encontrado registro de este fluido en fluoritas de Mina Emilio (Caravia-Berbes) y Mina Moscona (Villabona-Arlós) y en cuarzo de La Collada (Fig 5.5 A y B).

El rango de temperaturas de fusión de hielo (T_f) es de -24.3 a -23 °C en Caravia-Berbes (Fig 5.1), de -23 a -17 °C en La Collada (Fig 5.2) y de -22.4 a -18 °C en Villabona-Arlós (Fig 5.1), lo que corresponde a una composición de 9.3 - 12.5 % en peso de NaCl y de 11.2 - 14.3 % en peso de CaCl_2 , de 7.5 - 9.1 % en peso de NaCl y de 11.8 - 14 % de CaCl_2 , y de 8.2 - 10.3 % en peso de NaCl y de 11 - 13.5 % de CaCl_2 respectivamente (Fig 5.5A, Tabla 2). El rango de temperaturas de homogeneización (T_h) oscila entre 115 y 150 °C en Caravia-Berbes, entre 95 y 115 °C en La Collada y entre 77 y 100 °C en Villabona-Arlós (Fig 5.5B, Tabla 2). Se sigue apreciando como las T_h del distrito de Villabona-Arlós son más bajas que en el resto. En todos los casos la homogeneización se produce en estado líquido.

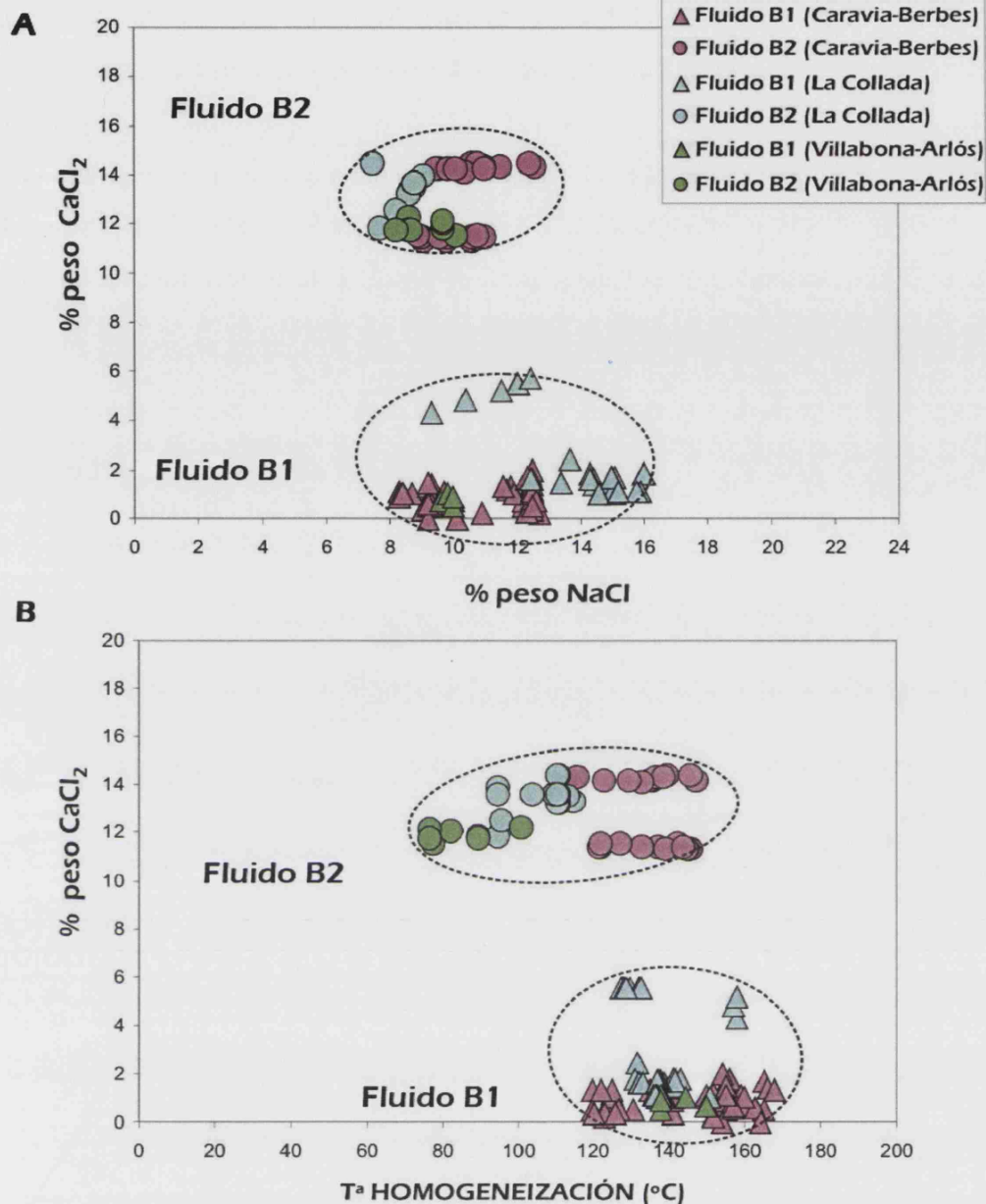


Fig. 5.5. (A) Diagrama % peso NaCl - % peso CaCl_2 . Inclusiones primarias tipo B1 y B2 en fluorita, cuarzo (Q2) calcita (CC1) y barita (BA-1). **(B)** Diagrama T° Homogeneización - % peso CaCl_2 . Inclusiones tipo B1 y B2.

El diagrama ternario H_2O - NaCl - CaCl_2 (Fig.5.6) también discrimina claramente los tipos B1 y B2 de inclusiones fluidas. Según las secuencias de fusión en equilibrio de Schiffries (1990), todas las inclusiones pertenecientes al fluido B1 se concentran en el campo de estabilidad del hielo. Las inclusiones pertenecientes al fluido B2, tienen una salinidad más elevada y mayor contenido en CaCl_2 y quedan representadas cerca de la

línea cotéctica que separa los campos del hielo y la hidrohalita, con la excepción de algunas inclusiones en Mina Emilio (Caravia-Berbes), que se representan en el campo de estabilidad de la hidrohalita. Como en el proceso de recuperación de temperatura, la hidrohalita funde siempre antes que el hielo, esta representación en el diagrama ternario podría explicarse por la presencia de cationes adicionales en el fluido atrapado o, deberse a un comportamiento metaestable en el proceso de fusión, lo cual es bastante frecuente en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Spencer et al. 1990).

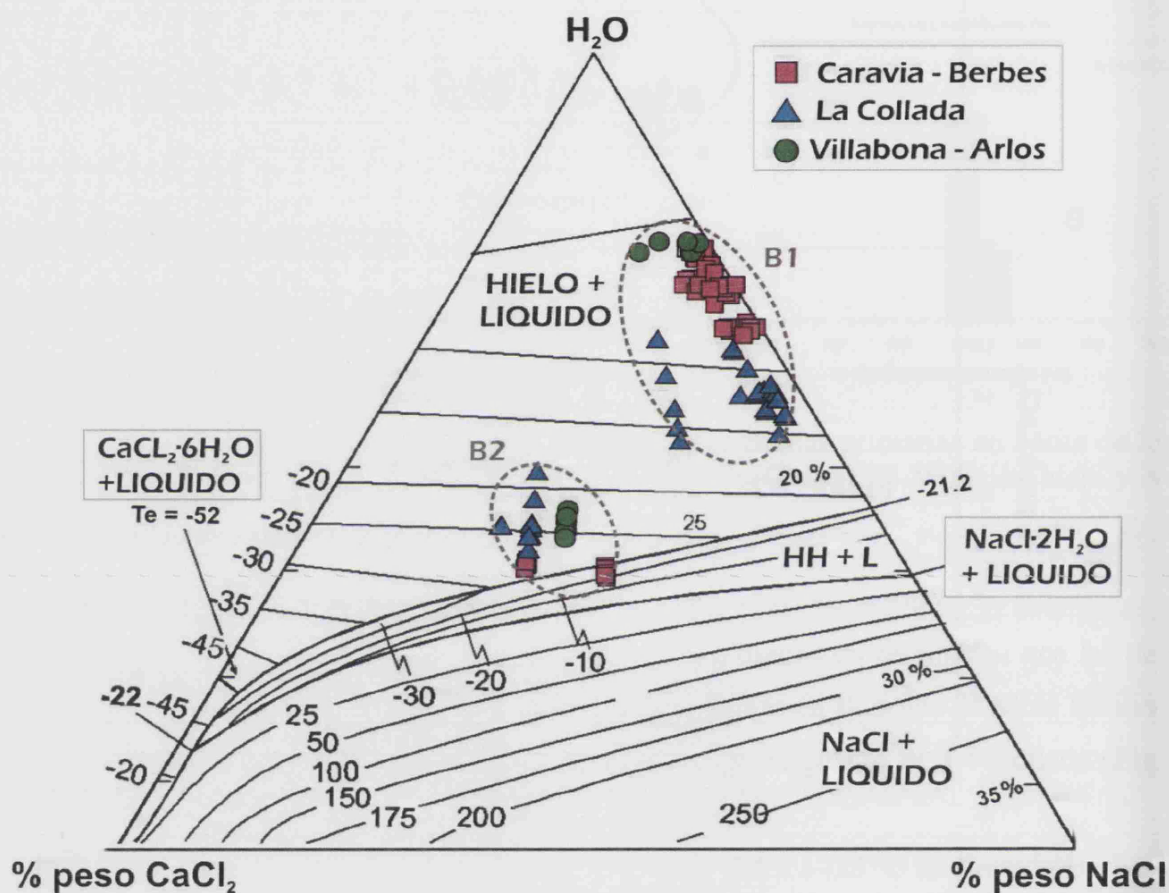


Fig. 5.6. Diagrama ternario de fases del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ donde se representan los datos de inclusiones de los fluidos B1 y B2 en fluorita, cuarzo (Q2), calcita (CC1) y barita (BA-1) de los distritos estudiados.

La presencia de dos fluidos de salinidades contrastadas A y B2, en un mismo intervalo de temperatura de homogeneización (Fig 5.7), induce a considerar la posibilidad de una mezcla de fluidos. El fluido B1, de salinidad intermedia, se podría interpretar como el resultado de esta mezcla. Por lo tanto, teniendo en cuenta el carácter primario de las

inclusiones fluidas, se podría atribuir la deposición de la fluorita y minerales acompañantes en la paragénesis, cuarzo, calcita y barita fundamentalmente, a un proceso de mezcla entre un fluido $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ poco salino, con otro $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ a una temperatura alrededor de 140°C (temperatura modal).

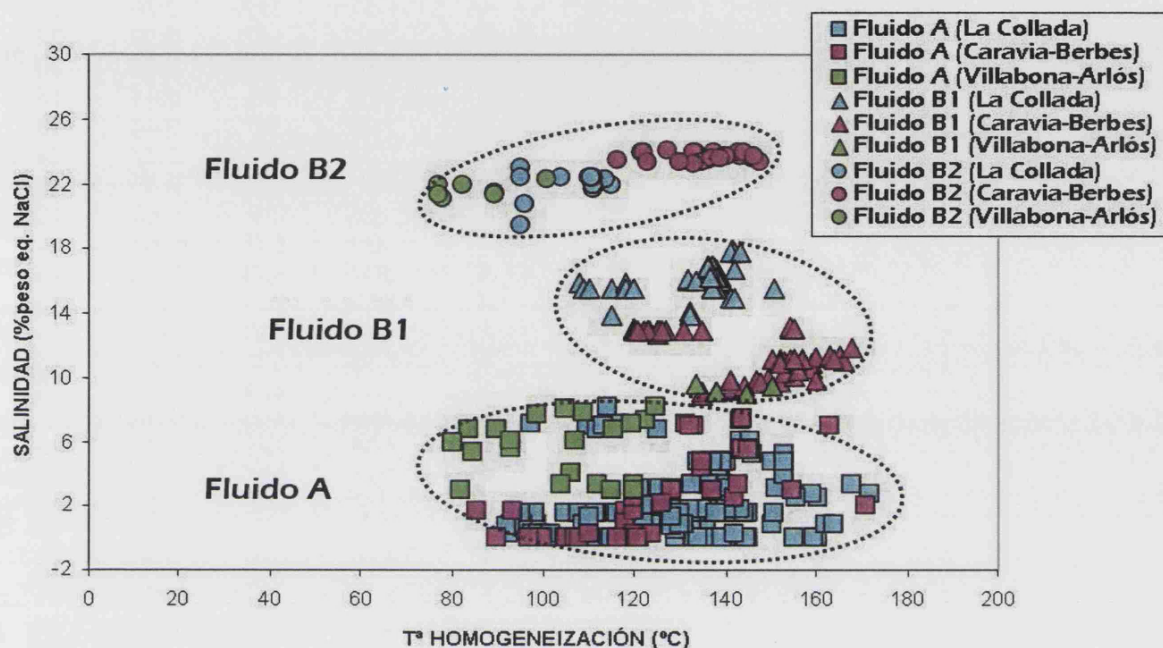


Fig. 5.7. Diagrama T^a Homogeneización-Salinidad en inclusiones fluidas primarias de fluorita, cuarzo (Q2), calcita (CC1) y barita (BA1) de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós. Fluidos tipo A, B1 y B2.

5.2.2. Análisis de iones en inclusiones fluidas (crush-leach)

El contenido en halógenos (Cl, Br) y las relaciones entre ellos (Cl/Br), y con el Na (Na/Br, NaCl), de los fluidos atrapados en inclusiones, proporciona información sobre las fuentes y el origen de la salinidad de los mismos. Al ser este tipo de análisis en muestra total, los resultados reflejan, sobre todo, el tipo de fluido más abundante en cada muestra. Los resultados analíticos se presentan en la Tabla 3.

Distrito	Muestra	Mineral	Fluido	Cl/Br	Na/Br	Na/Cl	Na/K
La Collada	CO-04-03	Fluorita	A	558	761	1.38	23
	CO-04-10	Fluorita	A	263	265	1.02	15
	CO-04-17	Fluorita	A	277	283	1.03	11
	CO-04-07	Calcita	A	515	323	0.63	16
	BE-03-36	Fluorita	A	304	315	1.05	8
	BE-03-39	Fluorita	A	217	158	0.74	15
	BE-05-07b	Fluorita	A	635	481	0.77	30
	BE-05-08	Fluorita	A	298	196	0.67	25
	BE-05-14	Fluorita	A	664	519	0.79	23
	BE-05-EM	Fluorita	A	287	167	0.59	22
Caravia-Berbes	BE-05-22	Fluorita	A	247	138	0.56	20
	BE-03-46	Calcita	A	229	93	0.41	15
	BE-03-49	Calcita	A	226	97	0.44	13
	BE-05-07	Calcita	A	579	495	0.87	24
	BE-05-11	Calcita	A	517	329	0.65	19
	BE-03-17	Barita	A	33	21	0.65	10
	BE-03-39	Barita	A	638	507	0.81	3
	BE-05-24	Barita	A	564	453	0.70	43
	BE-05-BA	Barita	A	265	264	1.01	36
	BE-03-21	Cuarzo	A	616	610	1	16
Villabona-Arlós	BE-03-21b	Cuarzo	A	630	588	0.95	15
	BE-03-60	Cuarzo	A	335	424	1.28	15
	Q BER HC	Cuarzo	A	666	21	1.98	1
	VI-04-02	Fluorita	A	405	291	0.73	26
	VI-04-07	Fluorita	A	323	201	0.63	21
	VI-04-10	Fluorita	A	98	70	0.73	22
	VI-04-MS	Fluorita	A	261	397	1.54	8
	VI-05-FL	Fluorita	A	315	213	0.69	16
	VI-05-MFL	Fluorita	A	580	394	0.69	24
	VI-04-02	Calcita	A	601	438	0.74	32
La Collada	VI-04-09	Calcita	A	99	88	0.91	25
	CO-04-03	Fluorita	B	872	642	0.75	13
	CO-04-03	Fluorita	B	1028	777	0.77	13
	CO-04-06	Fluorita	B	1076	791	0.74	11
	CO-04-16	Fluorita	B	824	601	0.74	14
	CO-04-16	Fluorita	B	3410	2582	0.77	14
	CO-04-13	Calcita	B	1151	804	0.71	13
	CO-04-17	Calcita	B	3267	2317	0.72	10
	CO-04-07	Cuarzo	B	1088	787	0.73	13
	BE-05-19	Cuarzo	B	95	4387	0.76	25
Caravia-Berbes	BE-03-03	Fluorita	B	6977	5230	0.76	33
	BE-03-04	Fluorita	B	2668	3481	1.32	22
	BE-05-07a	Fluorita	B	1175	888	0.77	36
	BE-05-25	Fluorita	B	2130	1660	0.79	19
	BE-03-24	Barita	B	12898	8891	0.81	32
	BE-05-12	Barita	B	1385	1167	0.85	28
	BE-05-18	Barita	B	1157	767	0.67	5
	BE-03-32	Cuarzo	B	12815	10844	0.86	14
	BE-03-61	Cuarzo	B	800	865	1.10	13
	VI-04-14	Fluorita	B	701	608	0.88	38
Villabona-Arlós	VI-04-15	Fluorita	B	8311	6459	0.79	30
	VI-04-14	Calcita	B	3480	2715	0.79	36
Agua Marina				658	564	0.86	46

Tabla 3. Resultados de los análisis de iones en inclusiones fluidas mediante el método “*crush-leach*”. Los valores del agua marina se han tomado de Fontes y Matray (1993).

En un diagrama Cl/Br (molar) frente a Na/Br (molar), los datos se sitúan muy próximos a la línea 1:1, de disolución de la halita (Fig 5.8), sugiriendo la mezcla entre dos fluidos con diferente relación Cl/Br. La mayoría de las muestras analizadas presentan relaciones Cl/Br más bajas que la del agua del mar (c. 655), y se representan en la región, o cerca de ella, de precipitación de halita a partir de la evaporación de agua marina (ver ampliación figura 5.8 B). Estas relaciones (Cl/Br y Na/Br) son compatibles con el fluido de tipo A ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$), determinado anteriormente mediante microtermometría.

Otro grupo de inclusiones presenta un rango de relaciones Cl/Br que va desde c. 1100 a 13000 (Fig 5.8) que únicamente puede ser el resultado de la disolución de halita. La mayoría de los datos de este grupo de inclusiones quedan representados en el lado izquierdo de la línea de disolución de halita, lo que sugiere una pérdida de Na del fluido debido a un posible intercambio catiónico con Ca durante la interacción fluido-roca, por ejemplo, al reaccionar con plagioclasa (Davisson and Criss, 1996). El resultado de esta interacción sería una salmuera rica en Ca, que puede corresponder con el fluido de tipo B ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$).

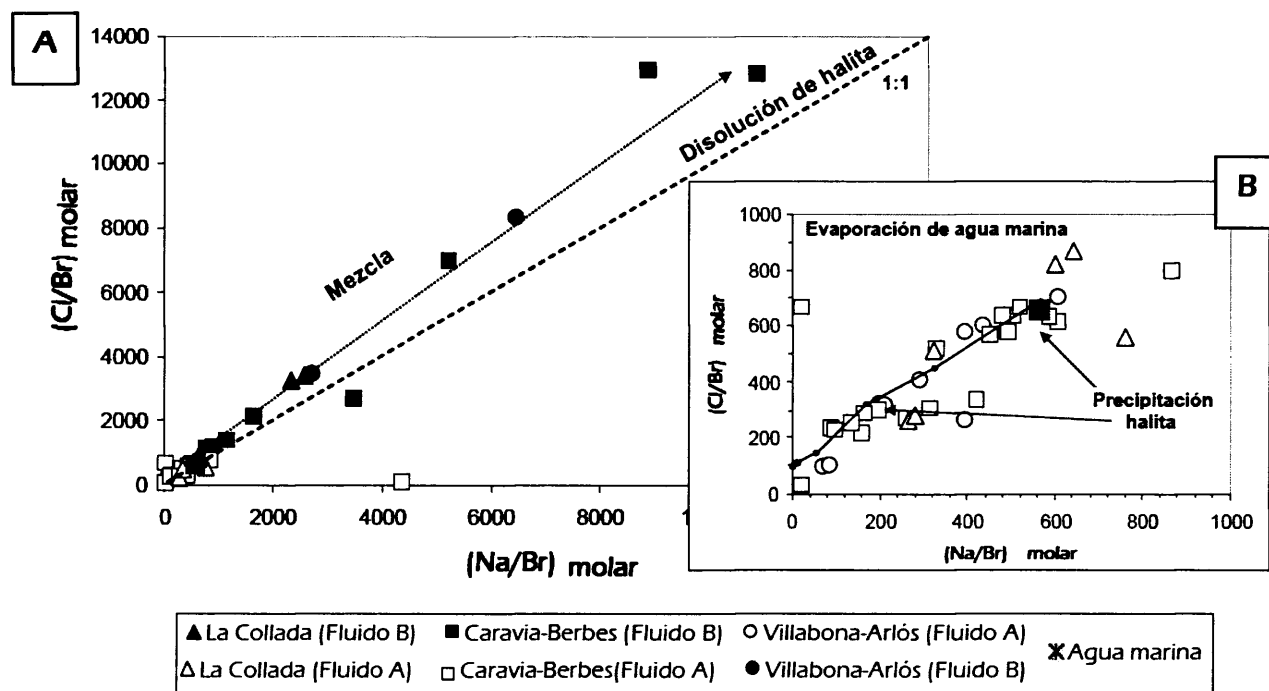


Fig. 5.8. (A) Diagrama Na/Br (molar) - Cl/Br (molar), en función de la evaporación de agua marina y la disolución de halita. **(B)** Detalle de la parte inferior izquierda del diagrama anterior.

El fluido predominante en todas las muestras analizadas es el tipo A, lo que sugiere que un fluido derivado del agua marina fue el miembro dominante en la mezcla durante el proceso de mineralización.

En un diagrama Cl/Br frente a Na/Cl (molar), la mayoría de los datos muestran enriquecimiento en Br respecto al agua marina, por lo que se sitúan a lo largo y próximos a la línea de evaporación del agua marina (Fig 5.9). La variación de valores de la relación Cl/Br frente a valores constantes de Na/Cl (0.75) sugiere, de nuevo, un proceso de mezcla entre un fluido rico en Br, derivado de la evaporación de agua marina y otro, resultante de la disolución de halita, que habría sufrido una interacción con las rocas del basamento y una pérdida de Na.

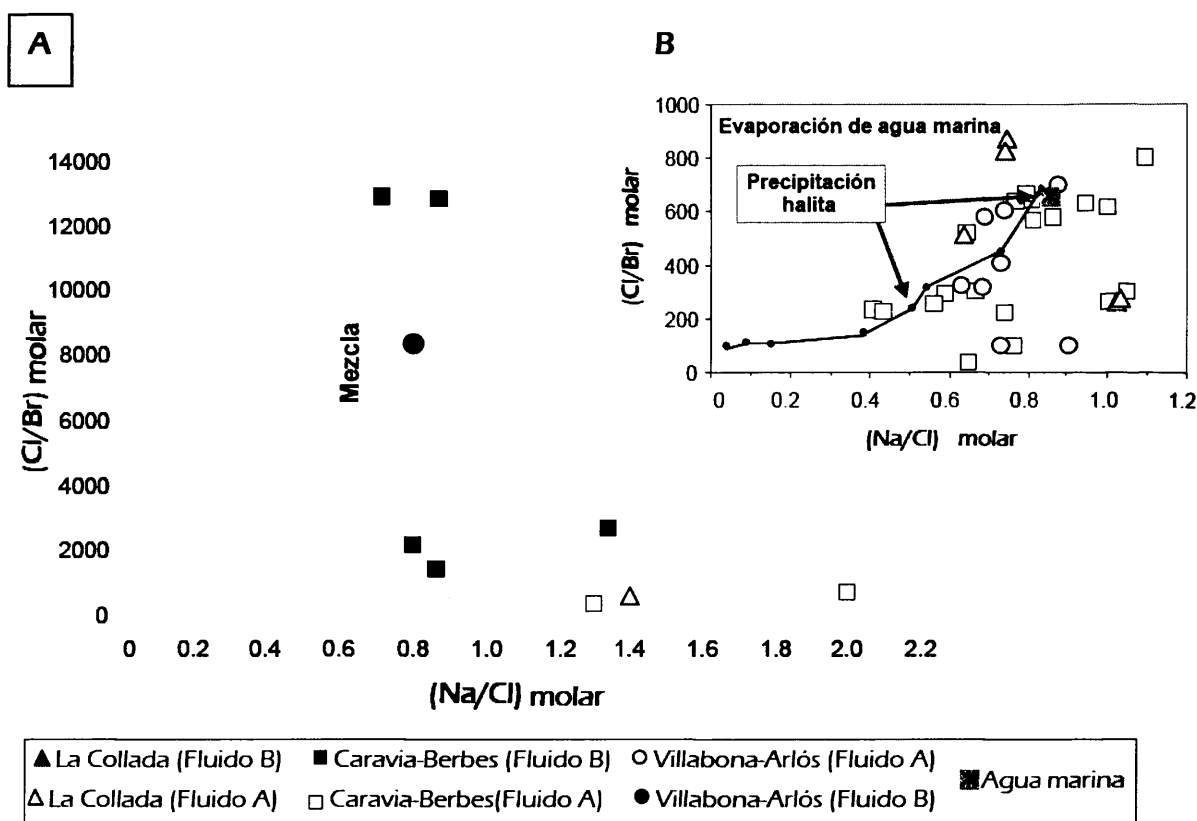


Fig. 5.9. (A) Diagrama Na/Cl (molar) - Cl/Br (molar), en función de la evaporación de agua marina. La línea de mezcla definida, con un valor de constante de Na/Cl (0.75) está indicando una pérdida de Na del fluido B. **(B)** Detalle de la parte inferior del diagrama anterior.

La extensión de la interacción fluido-roca se reconoce también en un diagrama Cl/Br frente Na/K (Fig 5.10). La mayoría de los fluidos enriquecidos en Br, se representan encima o, muy próximos a la línea de tendencia de evaporación del agua marina, y aunque muestran diferencias en los valores de la relación Na/K (molar), los valores concuerdan con el grado de evaporación definido por los valores de Cl/Br (molar). Algunos datos se representan a la izquierda de la línea de tendencia de evaporación del agua marina, reflejando un cierto grado de interacción agua-roca.

Las inclusiones fluidas que contienen el fluido procedente de la disolución de halita muestran una disminución de las relaciones Na/K (molar) frente al aumento de la relación Cl/Br (molar). Aunque esta correlación es opuesta a la que cabría esperar para la disolución de la halita, este hecho podría explicarse como debido a la interacción del fluido derivado de la disolución de la halita con las rocas del basamento generando una pérdida importante de Na.

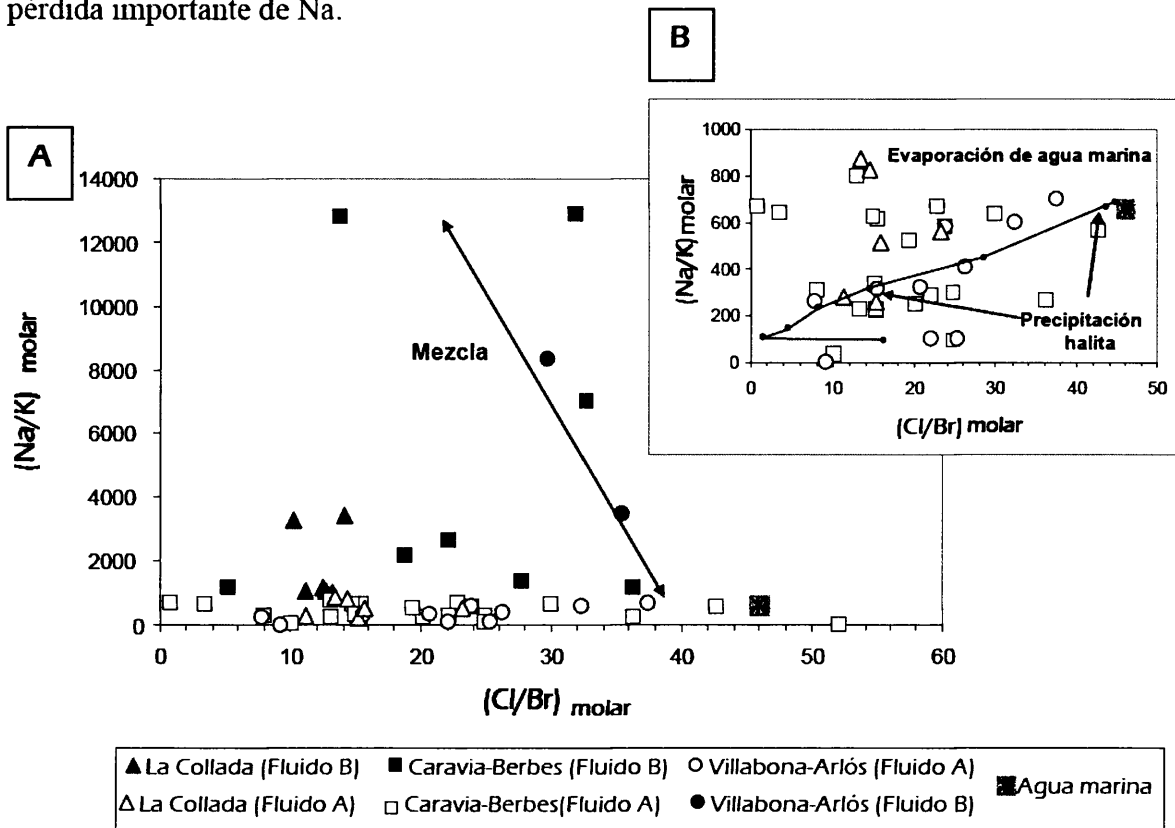


Fig. 5.10. (A) Diagrama Na/K (molar) y Cl/Br (molar), en función de la evaporación de agua marina. **(B)** Detalle de la parte inferior del diagrama anterior.

5.2.3. Análisis de Ablación Láser ICP-MS

Se han realizado análisis cuantitativos mediante LA-ICP-MS (Li, Mg, K, Ca, Fe, Ba, Cu, Zn, Pb) en más de 380 inclusiones fluidas de 9 muestras representativas de fluorita de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona, que previamente fueron estudiadas mediante análisis microtermométricos. Las concentraciones absolutas de elementos y las relaciones en peso de los mismos, han sido calculados utilizando el Na como patrón interno y se presentan en la Tabla 4. Las concentraciones de Na y Ca han sido estimadas a partir de los resultados microtermométricos obtenidos previamente.

El resultado inicial de los análisis es medido en cuentas por segundo (cps) frente al tiempo de duración de la ablación de cada inclusión. Como las cuentas para cada elemento no solo dependen de la concentración del fluido atrapado en la inclusión, sino también del tamaño y salinidad de la misma, se hace necesaria la corrección de los resultados.

Las concentraciones absolutas de elementos se han determinado mediante la multiplicación de las relaciones en peso de elementos (Ej.: Mg/Na, K/Na, etc...) por la concentración de Na obtenida a partir de datos microtermométricos de cada muestra y posteriormente ha sido corregida por balance de masas mediante la ecuación: $[NaCl]_{equiv} \approx [NaCl] + \sum_i [X_iCl_{mi}]$ (Allan et al., 2005). Con el fin de obtener una mayor precisión en los datos obtenidos, no se han tenido en cuenta las ablaciones que presentaban una señal de Na por debajo de 10σ respecto al fondo (*background*). Los límites de detección para otros elementos como Zn y Pb se han establecido como 3σ de la señal respecto del fondo.

Los datos de Ca que se presentan en la Tabla 4 se han calculado a partir de la relación Ca/Na obtenida mediante microtermometría ($T_{f-hidrato}$) en el caso del Fluido B (0.38 para la muestra BE03-36; 0.25 para la muestra BE03-36; 0.84 para la muestra BE05-EM; 0.42 para la muestra CO04-06 y 0.16 para la muestra CO04-10) y a partir de datos de LA-ICP-MS realizados en inclusiones fluidas en cuarzo (Q2) en el caso del Fluido A (0.15 en todas las muestras).

Se analizaron inclusiones de los fluidos A y B en muestras de fluorita de la zona de El Frondil, San Lino y Mina Emilio (Caravia-Berbes) y en La Viesca (La Collada). En general, las inclusiones en fluorita de Moscona (Villabona-Arlós) son escasas y de tamaño reducido ($< 10 \mu m$) y se encontraban relativamente profundas respecto a la

superficie del cristal, lo que ha dificultado el análisis. En general, algunas inclusiones de tipo B analizadas, mostraban concentraciones de elementos inversamente proporcionales a las cuentas de Na, lo que sugiere errores analíticos, probablemente ocasionados por la localización profunda de las inclusiones en el cristal y por su reducido tamaño (Appold et al., 2004). Por lo tanto, dichos análisis no han sido tenidos en cuenta para este trabajo y, como consecuencia, solamente se han podido obtener datos de inclusiones de tipo A, que es el más representado.

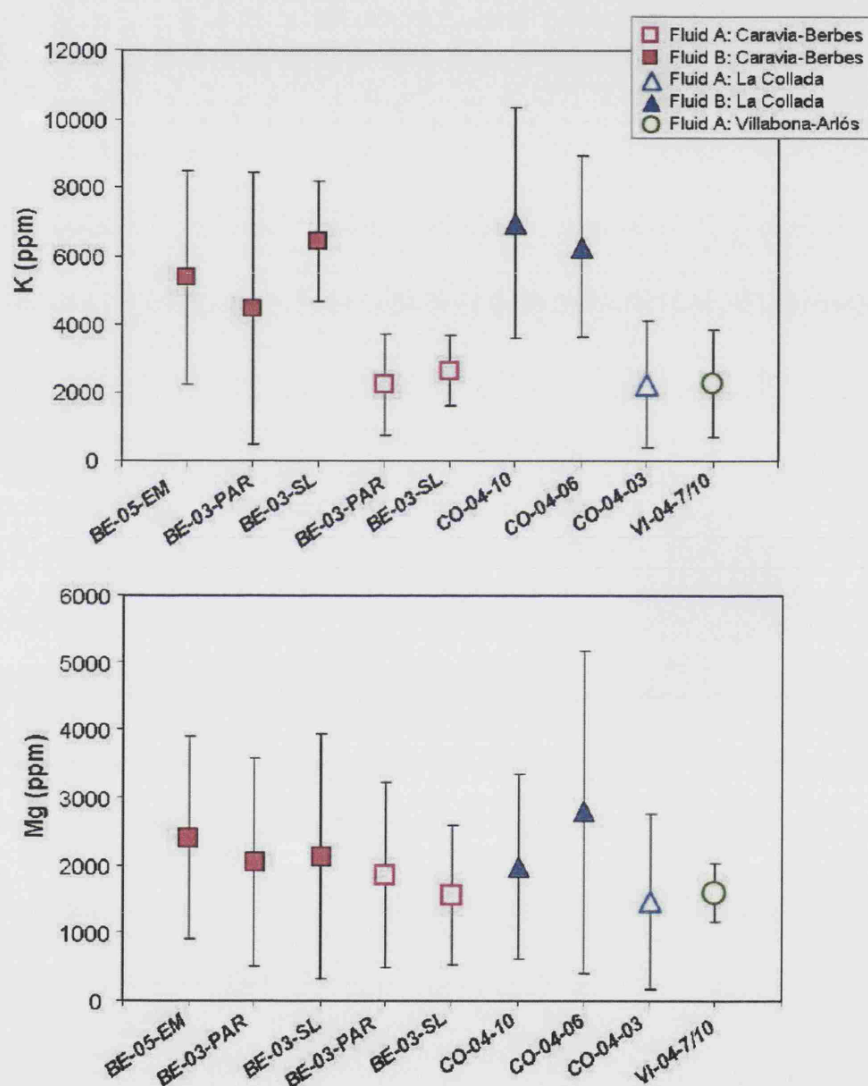


Fig. 5.11. Diagramas de caja de las concentraciones promedio (ppm) de K y Mg obtenidas en las inclusiones fluidas (tipo A y B) en muestras fluorita de los tres distritos estudiados.

Distrito	FLUIDO Tipo A					FLUIDO Tipo B				
	Caravia-Berbes		La Collada		Villabona-Arlós	Caravia-Berbes		La Collada		
	BE03-PAR	BE03-36	BE03-36	CO04-03	VI04-7/10	BE03-PAR	BE03-36	BE05-EM	CO04-06	CO-04-10
Salinidad ^(a)	3	7.2	7.2	1.6	7	9.4	13	25.4	17.5	18
Concentración de elementos (ppm)										
Na	Promedio	11888	28204	6146	27789	35245	48987	48983	47239	53705
	DS	18	103	20	3	27	43	55	48	2
Mg	Promedio	1850	1557	1465	1598	2047	2131	2413	2795	1981
	DS	1371	1032	1293	427	1538	1820	1491	2387	1376
K	Promedio	2230	2634	2248	2275	4465	6424	5373	6275	6982
	DS	1476	1028	1847	1581	3983	1759	3130	2647	3375
Li	Promedio	n.a	n.a	64	n.a	n.a	n.a	62	116	100
	DS			42				31	63	41
Ca ^(b)	Promedio	1964	4231	922	4168	13710	12541	41440	19840	8593
	DS	3	15	3	0	10	11	47	20	0
Ba	Promedio	312	303	125	109	404	439	482	385	325
	DS	239	223	94	50	277	391	328	313	269
Mn	Promedio	69	43	51	33	n.d	37	40	n.d	46
	DS	19	30	35	26		24	24		34
Fe	Promedio	324	234	382	171	374	n.d	1015	1111	886
	DS	91	176	267	107	265		819	934	167
Zn	Promedio	237	177	208	76	161	404	493	339	334
	DS	139	128	174	53	121	345	338	294	272
Pb	Promedio	86	63	153	26	166	92	107	87	116
	DS	51	43	101	6	85	66	59	59	70
Nº de inclusiones	45	13	82	44	73	34	40	25	31	

Tabla 4. Datos (promedio) de análisis de LA-ICP-MS en inclusiones fluidas en fluoritas de los tres distritos estudiados.

^aSalinidad modal de las inclusiones fluidas, en % eq. NaCl

^bCalculado a partir de la relación Ca/Na obtenida mediante microtermometría (T_{cluido}) en el Fluido B (0.38 para la muestra BE03-36; 0.25 para la muestra BE03-36; 0.84 para la muestra BE05-EM; 0.42 para la muestra CO04-06 y 0.16 para la muestra CO04-10) y a partir de datos de LA-ICP-MS realizados en inclusiones fluidas en cuarzo (Q2) en el Fluido A (0.15 en todas las muestras).

Na: No analizado; nd: No detectado.

El catión dominante en los fluidos es el Na, seguido de Ca, K y Mg (Tabla 4). Las concentraciones de K varían entre 2200 y 2600 ppm en las inclusiones de tipo A y entre 4400 y 6900 ppm en las de tipo B. En la Figura 5.11 se observa un aumento en el contenido de K en las inclusiones de tipo B respecto a las de tipo A tanto en el distrito de Caravia-Berbes como en el de La Collada. Los promedios de las concentraciones de Mg analizadas oscilan entre 1400 y 1850 ppm, y al igual que en K y Na, las inclusiones de tipo B parecen estar más enriquecidas en Mg que las de tipo A (Fig 5.11).

Las concentraciones de Fe varían entre 170 y 380 ppm para el fluido de tipo A y son algo superiores en inclusiones de tipo B (370 – 1110 ppm). Estos valores son algo elevados respecto a los valores reseñados por Yardley (2006) para aguas de formación en cuencas sedimentarias.

Las concentraciones de Mn presentan valores bajos entre 30 y 65 en ambos tipos de fluidos, en muchos casos estas concentraciones se encontraban por debajo del límite de detección, especialmente en inclusiones de tipo B. Sólo se obtuvieron datos de Li en inclusiones de tipo A de La Collada (valor promedio de 64 ppm) y en inclusiones de tipo B de Caravia-Berbes y La Collada, con valores entre 62 y 116 ppm (Tabla 4).

Por lo que se refiere al contenido en otros metales, se observan ciertas diferencias en las concentraciones entre fluido A y B. Los resultados procedentes de las inclusiones de tipo A (baja salinidad) reflejan, en la mayoría de los casos, concentraciones mayores de Pb (25 – 150 ppm), Zn (75 - 230 ppm), Fe (170 - 380 ppm) y Ba (100 - 310 ppm), que las de tipo B (alta salinidad, enriquecido en CaCl_2), esto es, 90 - 170 ppm, 160 - 500 ppm, 370 - 1110 ppm, 325 – 480 ppm, respectivamente (Tabla 4). En comparación con las salmueras sedimentarias actuales, que presentan concentraciones de 100 ppm de Pb, 250 ppm de Zn y 150 ppm de Ba (Land, 1995; Hanor, 1996) el contenido en metales de los fluidos asturianos es ligeramente más elevado, y, en general, el fluido B parece estar, en algunos casos, ligeramente más enriquecido en metales en algunos casos como el Pb y Zn (Fig 5.12). Un aspecto importante, es que el contenido en metales, en inclusiones de tipo A, parece disminuir ligeramente de E a O, o lo que es lo mismo, desde el distrito de Caravia-Berbes y La Collada, Villabona-Arlós. Un dato interesante a tener en cuenta es la presencia de barita mucho más acusada en las mineralizaciones situadas en la zona Este, mientras que los sulfuros son mucho más abundantes en la zona Oeste.

Finalmente, hay que resaltar que los datos correspondientes a las concentraciones de Cu resultaron ser extremadamente elevados y posiblemente puedan ser debidos a interferencias entre ^{63}Cu y $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$, producidas en el ICP-MS durante el análisis. Por lo tanto, estos datos no se han incluido en el trabajo.

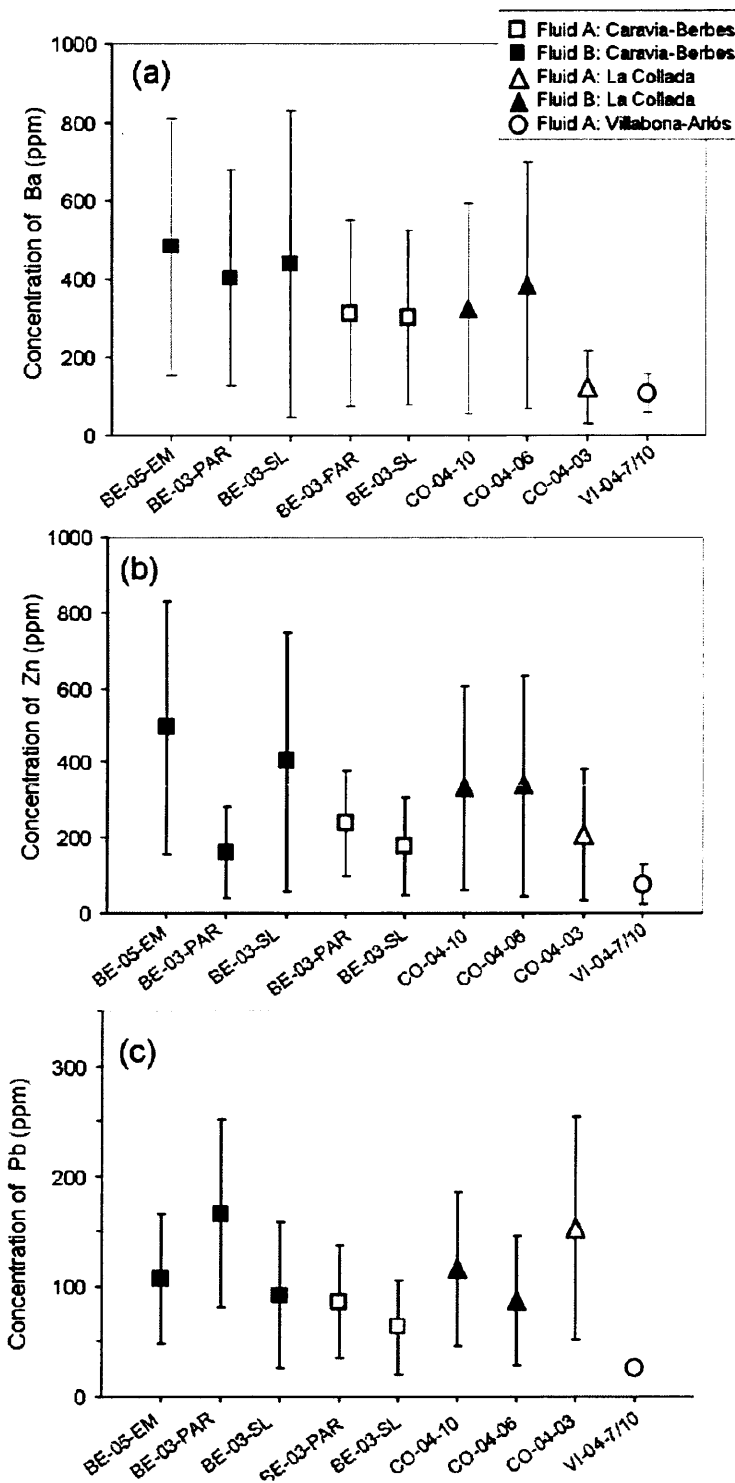


Fig. 5.12. Diagramas de caja de las concentraciones promedio (ppm) de Ba (a), Zn (b) y Pb (c) obtenidas en las inclusiones fluidas (tipo A y B) en muestras fluorita de los tres distritos estudiados.

6. GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS

Los principales procesos que ocurren durante la mineralización hidrotermal, como el lixiviado de la roca madre, migración de fluidos y precipitación mineral, ejercen una gran influencia en el comportamiento geoquímico de los elementos del grupo de las tierras raras, REE (Möller et al., 1998, Lottermoser, 1992). El fraccionamiento de los REE mediante reacciones de complejos químicos, adsorción y redox relacionadas con Ce y Eu, generan patrones de REE característicos del fluido y de las condiciones de temperatura de la mayoría de los procesos hidrotermales (Gramaccioli et al., 1999; Möller, 1998; Möller y Holzbecher, 1998; Bau, 1991, 1996; Johannesson et al., 1996; Bau y Dulski, 1995, Lüders et al., 1993; Bau y Möller, 1992). Los patrones de REE del fluido hidrotermal pueden quedar preservados en minerales que contengan Ca como fluorita o calcita mediante reacciones de sustitución como $2\text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^+$, $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + (\text{ })$, o $\text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{F}^-$ (Möller et al., 1998). Así, el análisis del contenido en REE de estos minerales proporciona una información importante sobre los procesos físico-químicos durante la mineralización, como la fuente de estos elementos, las condiciones de temperatura de lixiviado, procesos de migración y precipitación y la composición química del fluido (Gagnon et al., 2003; Smith et al., 2000; Möller et al., 1984).

Se han realizado análisis de elementos del grupo de las tierras raras (REE) en 15 muestras de fluorita de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, seleccionadas por distintos colores, y dos muestras de roca volcánica Permotriásica de la zona de Viñón (Villaviciosa). Los resultados han sido normalizados al PAAS Post-Archaean Australian Shale) de Mc Lennan (1989).

En general, los análisis muestran un contenido en elementos de las tierras raras (ΣREE) bajo (Tabla 5), con una concentración media de 0.4 ppm en fluoritas de Caravia-Berbes, 1.1 ppm en La Collada y 9.3 ppm en Villabona-Arlós. En este distrito, la fluorita amarilla se caracteriza por un mayor contenido en REE (12 - 9 ppm) que la fluorita morada (4.4 ppm) y, sobre todo, mucho más elevado que las fluoritas moradas y azules (0.09 – 2.3 ppm) de Caravia-Berbes y La Collada (Tabla 5). Respecto a la fluorita incolora en La Collada, el contenido en REE es ligeramente inferior que el de la fluorita morada o azul, sin embargo, esta pauta no se corrobora del todo en Caravia-Berbes.

Distrito	Caravia-Berbes					La Collada						Villabona-Arlós					Roca Volc. (Permotrias)			PAAS
Color Muestra	I BE03- 03	M BE03- 04	I BE03- 36	I BE05- 07	I BE05- 20	I CO04- 03	M CO04- 03	Az CO04- 04	Az CO04- 06	Az CO04- 10	Am VI04- 07	Am VI04- 10	Am VI04- 15	Am VI04- 19	M VI04- 19	VI04- 18-1	VI04- 18-2			
La	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.004	0.032	0.047	0.026	0.023	0.029		0.908	0.984	38.20	
Ce	0.005	0.008	0.010	0.005	0.004	0.005	0.010	0.008	0.006	0.008	0.063	0.074	0.050	0.044	0.051		0.874	0.957	79.60	
Pr	0.002	0.006	0.010	0.003	0.002	0.006	0.019	0.017	0.008	0.012	0.119	0.122	0.097	0.093	0.084		0.925	0.988	8.830	
Nd	0.003	0.009	0.014	0.006	0.007	0.008	0.041	0.040	0.012	0.020	0.218	0.211	0.202	0.191	0.142		0.903	0.956	5.550	
Sm	0.004	0.016	0.023	0.013	0.027	0.018	0.151	0.164	0.027	0.043	0.551	0.515	0.578	0.553	0.270		1.150	1.200	33.90	
Eu	0.008	0.020	0.025	0.012	0.109	0.022	0.204	0.239	0.057	0.057	0.914	0.839	1.000	0.906	0.426		1.694	1.722	1.080	
Gd	0.011	0.026	0.054	0.024	0.090	0.036	0.326	0.412	0.075	0.092	1.260	1.107	1.320	1.253	0.541		1.127	1.144	4.660	
Tb	0.013	0.026	0.065	0.026	0.103	0.039	0.284	0.375	0.090	0.090	1.447	1.253	1.525	1.382	0.568		0.956	0.982	0.774	
Dy	0.009	0.030	0.066	0.028	0.107	0.047	0.218	0.314	0.096	0.096	1.509	1.256	1.585	1.464	0.536		0.870	0.908	4.680	
Ho	0.010	0.020	0.061	0.030	0.101	0.040	0.161	0.252	0.091	0.091	1.302	1.070	1.382	1.282	0.474		0.787	0.797	0.991	
Er	0.008	0.019	0.062	0.031	0.101	0.043	0.136	0.205	0.085	0.093	1.275	1.101	1.388	1.194	0.461		0.891	0.880	2.850	
Tm	0.012	0.012	0.030	0.020	0.062	0.020	0.072	0.116	0.054	0.059	0.963	0.886	1.136	0.928	0.343		0.847	0.840	0.405	
Yb	0.004	0.007	0.014	0.011	0.035	0.011	0.035	0.067	0.028	0.032	0.638	0.603	0.798	0.663	0.227		0.784	0.791	2.820	
Lu	0.005	0.005	0.009	0.005	0.021	0.007	0.014	0.028	0.014	0.021	0.457	0.439	0.577	0.464	0.171		0.783	0.783	0.433	
ΣREE	0.096	0.207	0.446	0.215	0.77	0.303	1.674	2.24	0.658	0.718	10.75	9.523	11.66	10.44	4.323		13.50	13.93	184.77	
La/Lu	0.51	0.62	0.31	0.28	0.06	0.19	0.21	0.11	0.15	0.18	0.07	0.011	0.04	0.05	0.17		1.16	1.29		
La/Ho	0.2	0.15	0.049	0.033	0.0099	0.025	0.018	0.012	0.002	0.044	0.024	0.044	0.019	0.018	0.06		1.15	1.23		
La/Yb	0.4	0.43	0.21	0.09	0.028	0.09	0.085	0.044	0.07	0.125	0.05	0.07	0.03	0.034	0.127		1.16	1.24		
Rb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		-	-		
Sr	24	27	17	32	59	24	41	29	18	16	55	77	50	44	29		-	-		

Tabla 5. Concentraciones de REE (ppm) normalizadas al PAAS (Post Archean Australian Shales) de Mc Lennan, 1998. Concentraciones (ppm) de Rb y Sr en fluorita.

I: Incolora, M: Morada, Az: Azul, Am: Amarilla

La distribución de REE (Fig 6.1) muestra un patrón que indica un enriquecimiento en elementos de tierras raras pesadas (HREE) frente a las ligeras (LREE), más pronunciado en las muestras de La Collada y Villabona-Arlós, cómo se deduce de la relación La/Ho con valores principales que varían desde 0.095 en Caravia-Berbes, hasta 0.025 en La Collada y 0.033 en Villabona-Arlós. Estos valores sugieren una disminución en la concentración de La (y otros elementos de las LREE), desde el E (Caravia-Berbes) hacia el O (La Collada y Villabona-Arlós). Se observa una anomalía positiva de Ce en las fluoritas de Caravia-Berbes, que contrasta con las de La Collada y Villabona-Arlós donde esta anomalía no está presente.

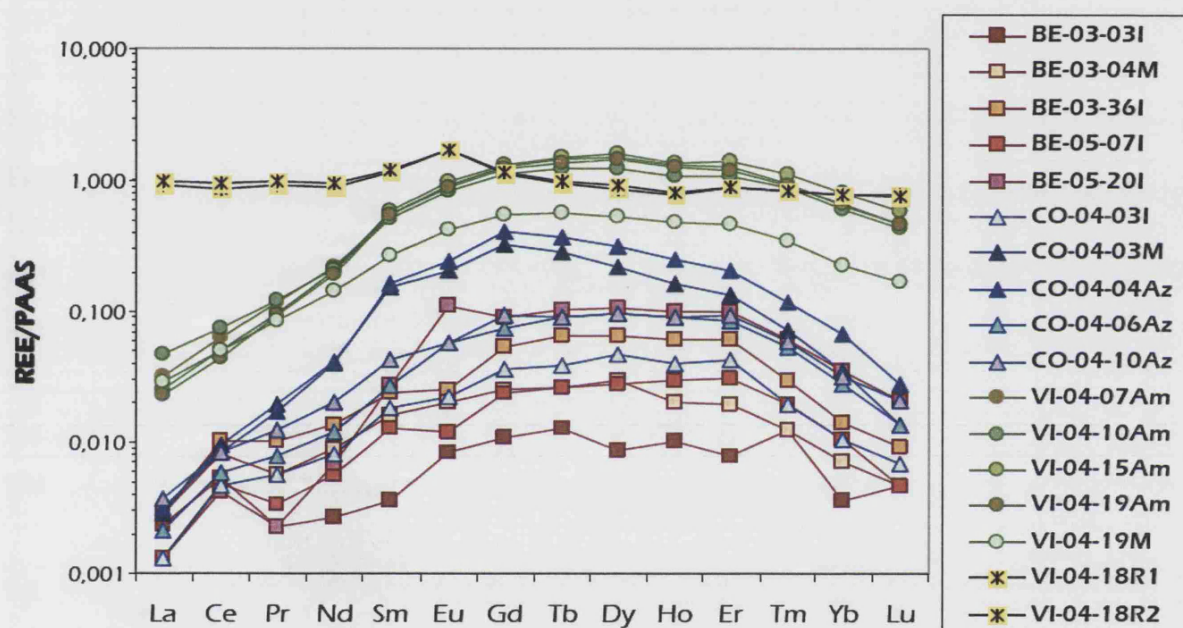


Fig. 6.1. Diagrama de REE normalizado a los valores del PAAS (Post-Archaean Australian Shale) de Mc Lennan, 1989 (BE: Caravia-Berbes, CO: La Collada VI: Villabona-Arlós, R1 y R2: Roca basáltica permotriásica de Viñón).

(I): Incolora, (M): Morada, (Az): Azul, (Am): Amarilla, R: Roca basáltica.

Los valores de la relación La/Lu disminuyen desde un valor promedio de 0.36 en Caravia-Berbes, hasta 0.17 en La Collada y 0.09 en Villabona-Arlós (Tabla 5). Se observa una correlación lineal entre las relaciones La/Tb y La/Yb de fluoritas de los tres distritos (Fig 6.2). El valor promedio de la relación La/Yb en cada distrito, es decir, el grado de fraccionamiento entre las HREE y las LREE, también se correlaciona con el valor promedio de temperatura de homogeneización (T_h) de las inclusiones fluidas. En

Caravia-Berbes se observa el valor más elevado de La/Yb (0.29) y de T_h (140 – 130 °C para los fluidos de baja y alta salinidad respectivamente, Tabla 2); Villabona-Arlós presenta los valores más bajos de La/Yb (0.06) y de T_h (90 °C), mientras que La Collada presenta valores intermedios en ambos casos, para la relación La/Yb (0.09) y para T_h (120 – 95 °C respectivamente para los dos fluidos de baja y alta salinidad).

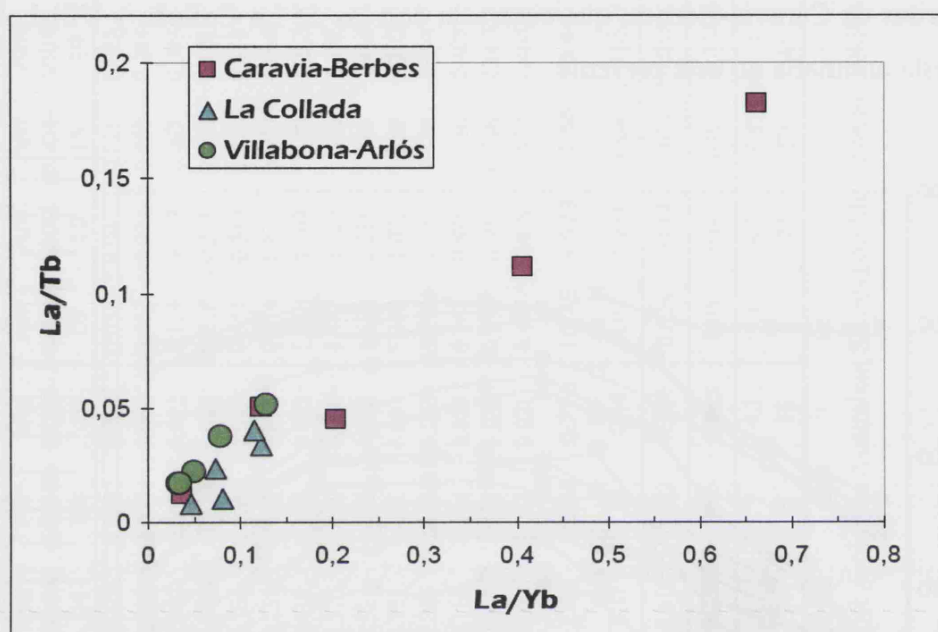


Fig. 6.2. Diagrama La/Yb vs. La/Tb de fluorita de los tres distritos asturianos.

Los análisis de las muestras de roca volcánica (traquiandesita) de edad Pérmica, presentan un contenido en REE más elevado (13.7 ppm) que el de las fluoritas y su distribución refleja un patrón con morfología plana, con una pequeña anomalía de Eu (Fig. 6.1).

7. GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS

7.1. DATACIÓN MEDIANTE Sm-Nd

La aplicación de los datos obtenidos del análisis de Sm y Nd en fluoritas, es una técnica muy útil a la hora de conocer el origen de los fluidos hidrotermales y datar las mineralizaciones (Chesley et al., 1991, 1994).

Se seleccionaron muestras de fluorita de distintos colores (amarillo, morado, azul e incoloro) para analizar las concentraciones de Sm y Nd (Tabla 6), las cuales presentan concentraciones muy variables entre los tres depósitos estudiados. En Caravia-Berbes y La Collada, las concentraciones de Sm y Nd son muy bajas, entre 0.08 y 1.91 ppm de Sm, y 0.7 a 2.49 ppm de Nd en Caravia-Berbes y entre 0.21 y 0.9 ppm y de 0.51 a 1.35 ppm de Sm y Nd respectivamente en La Collada. Estas concentraciones contrastan con las de la fluorita de Villabona-Arlós, con 1.67 - 3.71 ppm de Sm y 4.70 - 8.90 ppm de Nd. El contenido en Sm y Nd de la fluorita amarilla de Villabona-Arlós es lo suficientemente elevado y variable, como para obtener una isocrona fiable, por lo que se establece una relación clara entre el contenido en Sm-Nd y el color de la fluorita. La fluorita morada es escasa en el distrito de Villabona-Arlós y presenta valores de Sm y Nd más bajos que la fluorita amarilla.

La relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ frente a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (Fig. 7.1) describe una isocrona con una edad correspondiente a 185 ± 28 Ma (Triasico Superior - Jurásico Superior) con una relación inicial de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0.511911 ± 0.000054 y una desviación (MSWD) de 0.3. Además, los valores de ϵNd para 185 Ma (Tabla 6) son negativos (-9.8 y -9.0), lo que indica un origen cortical para el Nd (Faure, 1986; Halliday et al., 1990).

Distrito	Muestra	Color	Sm	Nd	Sm/Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ err abs	$\epsilon_{\text{Nd}}^{185}$
Villabona - Arlós	VI-04-07	Amarillo	2.09	4.70	0.4447	0.2688	0.512223	0.00003	-9.8
	VI-04-10	Amarillo	3.30	8.90	0.3708	0.2241	0.512186	0.00003	-9.5
	VI-04-14	Amarillo	3.71	5.89	0.6289	0.3802	0.512375	0.00003	-9.5
	VI-04-15	Amarillo	3.45	6.60	0.5227	0.3160	0.512300	0.00003	-9.5
	VI-04-19A	Amarillo	3.58	6.25	0.5728	0.3463	0.512324	0.00006	-9.7
	VI-04-19M	Morado	1.68	5.39	0.3117	0.1884	0.512141	0.00004	-9.5
Caravia-Berbes	BE-03-32	Azul	0.87	1.74	0.5	—	—	—	—
	BE-03-36	Incoloro	0.08	0.7	0.1143	—	—	—	—
	BE-03-38	Incoloro	0.81	1.78	0.4551	—	—	—	—
	BE-03-39	Incoloro	0.28	0.94	0.2979	—	—	—	—
	BE-03-51	Morado	1.91	2.49	0.7671	—	—	—	—
La Collada	CO-04-06B	Azul	0.21	0.51	0.417	—	—	—	—
	CO-04-06A	Azul	0.27	0.54	0.497	—	—	—	—
	CO-04-03A	Azul	0.9	1.35	0.661	—	—	—	—

Tabla 6. Datos de Sm-Nd de fluoritas de Villabona -Arlós, Caravia-Berbes y La Collada. Las relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ han sido corregidas y normalizadas a $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ y ajustadas a los patrones JNdi-1 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512113 \pm 0.00002$ (2σ , $n=8$) y La Jolla $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860 \pm 0.00002$ (2σ , $n=7$). Los valores de ϵ_{Nd} se han calculado para una edad de 185 Ma. ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR} = 0.512636 y ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR} = 0.1967; CHUR chondritic uniform reservoir.

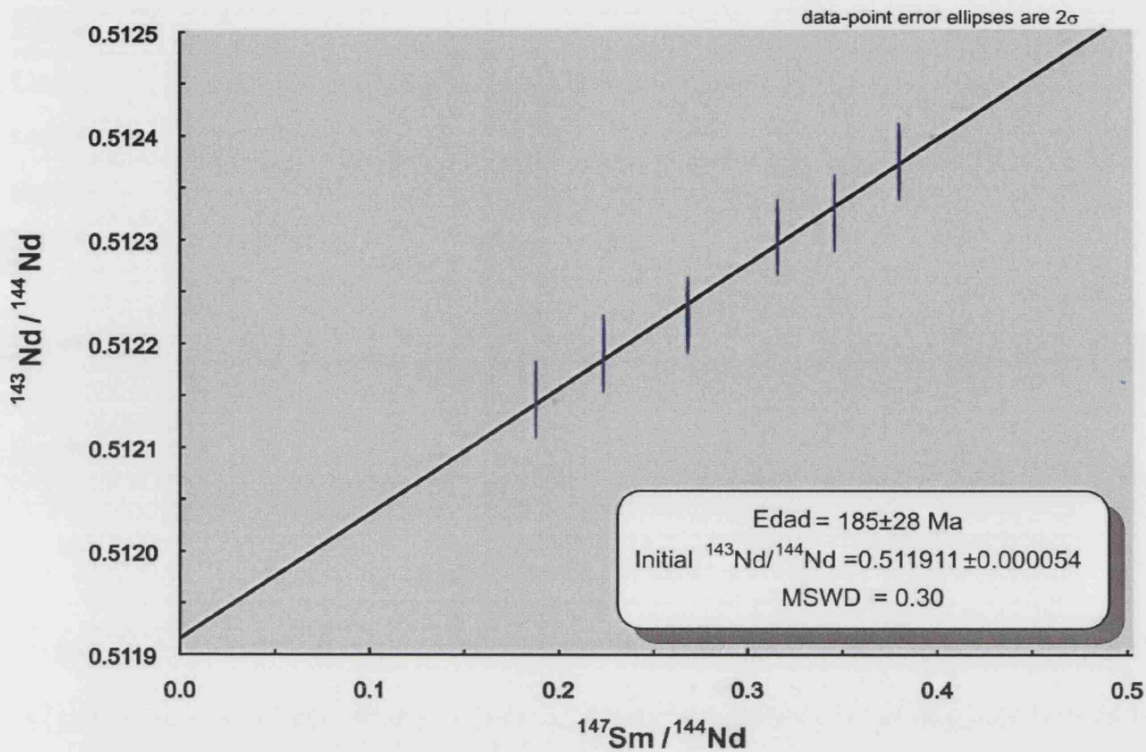


Fig. 7.1. Diagrama $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ frente a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Fluoritas del distrito de Villabona-Arlós.

7.2. ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS DE Sr

La determinación de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es una herramienta muy útil para llegar a establecer las posibles fuentes de los fluidos hidrotermales (Canals y Cardellach, 1993). Se han analizado 52 muestras de fluorita, calcita, dolomita y barita de los tres distritos estudiados.

Los datos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenidos (Tabla 7), muestran una gran variabilidad en el distrito de Caravia-Berbes (0.7080 - 0.7096) y también en La Collada (0.7088 - 0.7105), mientras que en Villabona-Arlós, el rango de valores es mucho más homogéneo (0.7082 - 0.7088). Se pone de manifiesto que las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son más elevadas y ofrecen datos más dispersos en los depósitos más orientales, Caravia-Berbes y La Collada, respecto a los más occidentales, Villabona-Arlós (Fig. 7.2).



Distrito	Muestra	Mineral	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (abs err)
Caravia-Berbes	BE-03-03	Fluorita	0.709509	0.00004
	BE-03-36	Fluorita	0.708018	0.00006
	BE-03-38	Fluorita	0.708652	0.00005
	BE-03-39	Fluorita	0.708717	0.00006
	BE-03-51	Fluorita	0.708731	0.00009
	BE-05-07	Fluorita	0.709639	0.00005
	BE-05-14	Fluorita	0.708727	0.00005
	BE-05-20	Fluorita	0.709006	0.00006
	BE-03-04	Fluorita	0.709558	0.00005
	BE-04-23	Fluorita	0.709018	0.00006
	BE-05-02	Fluorita	0.708750	0.00005
	BE-03-32	Fluorita	0.708715	0.00005
	BE-05-22	Fluorita	0.708620	0.00006
	BE-05-25	Fluorita	0.709285	0.00006
	BE-03-26	Calcita	0.708928	0.00005
	BE-03-42	Calcita	0.708564	0.00005
	BE-03-46	Calcita	0.708671	0.00004
	BE-03-52	Calcita	0.708561	0.00005
	BE-05-07	Calcita	0.709000	0.00005
	BE-05-07	Calcita	0.708898	0.00006
	BE-05-21	Calcita	0.709054	0.00005
	BE-05-24	Calcita	0.709659	0.00005
	BE-05-28	Calcita	0.708691	0.00005
	BE-05-04	Dolomita	0.709729	0.00006
	BE-03-17	Barita	0.708522	0.00005
	BE-03-39	Barita	0.708371	0.00005
	BE-03-40	Barita	0.708513	0.00005
	BE-03-52	Barita	0.708516	0.00006
	BE-05-02	Barita	0.708471	0.00005
	BE-05-12	Barita	0.709220	0.00006
La Collada	CO-04-03B	Fluorita	0.710519	0.00006
	CO-04-06B	Fluorita	0.710038	0.00025
	CO-04-03M	Fluorita	0.710449	0.00005
	CO-04-04M	Fluorita	0.710438	0.00006
	CO-04-03A	Fluorita	0.710425	0.00006
	CO-04-04A	Fluorita	0.710357	0.00013
	CO-04-06A	Fluorita	0.709448	0.00009
	CO-04-07	Calcita	0.708849	0.00006
	CO-04-13	Calcita	0.70888	0.00013
	CO-04-17	Calcita	0.708947	0.00006
Villabona-Arlós	VI-04-07	Fluorita	0.708474	0.00005
	VI-04-10	Fluorita	0.708401	0.00005
	VI-04-14	Fluorita	0.708261	0.00006
	VI-04-15	Fluorita	0.708420	0.00005
	VI-04-19A	Fluorita	0.708806	0.00006
	VI-04-19M	Fluorita	0.708400	0.00005
	VI-07-09	Calcita	0.708359	0.00006
	VI-04-12	Calcita	0.708733	0.00006
	VI-04-14	Calcita	0.708400	0.00005
	VI-04-03	Dolomita	0.709467	0.00005
	VI-05-06	Dolomita	0.708731	0.00005
	VI-04-20	Barita	0.708792	0.00005

Tabla 7. Datos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fluorita, calcita, dolomita y barita. Las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ han sido corregidas, normalizadas a $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.1194$ y ajustadas al patrón NBS. El valor promedio de 11 análisis de los patrones fue $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710244 \pm 0.00003$ (2σ).

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenidas en las zonas más orientales (Caravia-Berbes y La Collada) se distribuyen en dos poblaciones bien diferenciadas, con valores más y menos radiogénicos (Fig 7.2). Esto se aprecia sobre todo en el distrito de La Collada, que presenta valores más contrastados, 0.7100 - 0.7105 por un lado, y 0.7088 - 0.7094 por otro. En Caravia-Berbes, este hecho no es tan marcado, aunque se observan relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativamente bajas (0.7080 - 0.7087) y otras más elevadas (0.7090 - 0.7096). Estos rangos de valores de relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sugieren distintas fuente de Sr y confirmarían la presencia de dos fluidos, tal y como se detectó en el estudio de inclusiones fluidas.

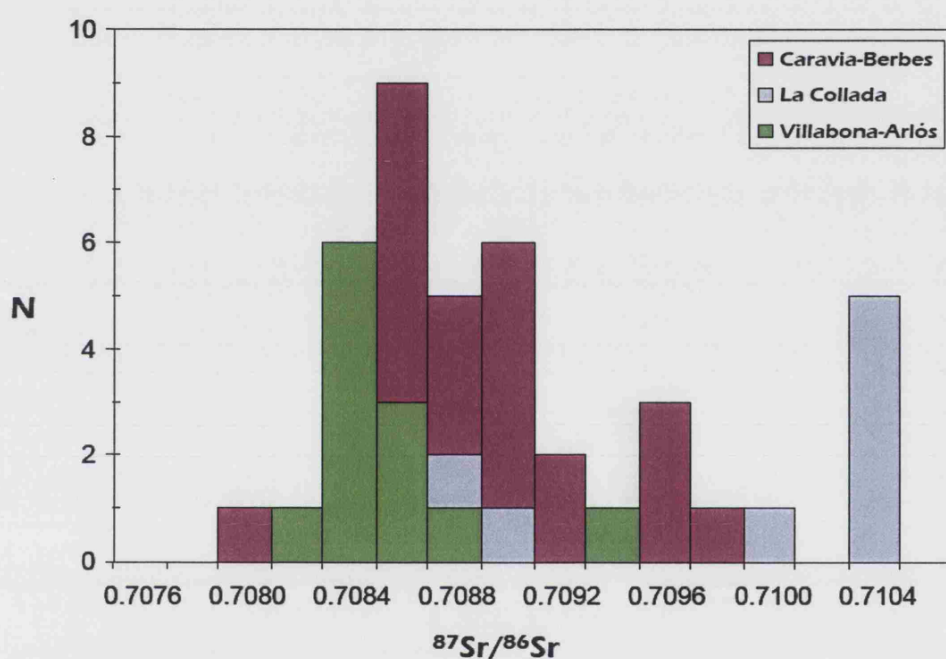


Fig. 7.2. Histograma de las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de fluorita, calcita, barita y dolomita.

A grandes rasgos, no se pueden establecer diferencias significativas en los distintos minerales de la paragénesis respecto a la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. La fluorita de La Collada presenta valores algo más radiogénicos que la calcita de la misma mineralización y que el resto de minerales de los otros distritos. Igualmente, la dolomita de Villabona-Arlós, es más radiogénica que la fluorita a la que acompaña. Estas escasas y puntuales diferencias no permiten obtener conclusiones sobre un distinto comportamiento radiogénico en función de la mineralogía.

En general, las concentraciones de Rb en fluorita son menores de 1 ppm (límite de detección de la técnica), mientras que las concentraciones de Sr presentan valores entre 16 y 77 ppm (Tabla 5). Se han realizado análisis de Rb-Sr (Tabla 8) en la roca volcánica basáltica de la zona de Viñón, que se sugiere ha podido ser la fuente principal del flúor (García Iglesias et al., 1994), con objeto de calcular su relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el momento de formación de la mineralización. Estas traquiandesitas de edad Permotriásica presentan valores de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.7118 y $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de 1.491 (Tabla 8). Los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculados en estas rocas para el momento de la mineralización de fluorita varían entre 0.7073 y 0.7085 para edades entre 213 y 157 Ma respectivamente. Estos valores son similares o más bajos que el intervalo de valores obtenido tanto para la fluorita, como para el resto de minerales (0.7080 - 0.7110). El valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas marinas desde el Triásico Superior hasta el Jurásico Superior oscilaba entre 0.7075 y 0.7070 (Burke et al., 1982).

Muestra	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (abs err)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Inicial	ϵSr
VI-04-18	94.70	183.84	0.515	1.4910	0.711837	0.0005	(a) 0.7073 (b) 0.7085	51.6

Tabla 8. Datos de Rb- Sr de la roca volcánica basáltica de la zona de Viñón (área de Villaviciosa). (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial calculado para 213 Ma. (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial calculado para 157 Ma.

8. GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES

El estudio de los isótopos estables de S, C y O es una herramienta importante que puede proporcionar información decisiva sobre la temperatura, origen de los fluidos y condiciones físico-químicas en los procesos de formación de las mineralizaciones hidrotermales (Rye and Ohmoto, 1974; Ohmoto and Rye, 1979; Hoefs, 1987; Rye, 1993; Ohmoto and Goldhaber, 1997; Huston, 1999; Heinrich et al., 2000; Simmons et al., 2000; Blakeman et al., 2002).

8.1. CARBONATOS

Se han realizado análisis de isótopos de C y O en 30 muestras de calcita y 4 de dolomita (*saddle*) asociadas a fluorita, así como calcita procedente de filones asociados a fracturas en el basamento paleozoico. Se ha distinguido entre calcita (CC1), que predomina en Caravia-Berbes y La Collada, y calcita (CC2), más tardía y la más predominante en Villabona-Arlós.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ tanto de calcita (CC1) como de (CC2) (Tabla 9) en Caravia-Berbes y La Collada, son similares y varían entre +2.6 y +6.1 ‰, mientras que en Villabona-Arlós los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en (CC1) y (CC2) son negativos y varían entre -14.8 y -2.5 ‰ (Fig 8.1). Los datos de $\delta^{13}\text{C}$ en filones de calcita asociados a fracturas en el basamento Paleozoico (Toniellu) varían entre +0.7 y +2.3 ‰. La dolomita presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ de +3.2 ‰ en el distrito de Caravia-Berbes, mientras que en Villabona-Arlós son negativos, entre -7.9 y -2.2 ‰ (Fig 8.1). Estos datos más negativos pueden relacionarse con la presencia de materia orgánica durante la precipitación de la mineralización.

Los datos de $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 9) son, en general, similares en los tres distritos. La calcita presenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre +17.4 y +24.1 ‰ en Caravia-Berbes, entre +18.3 y +19.9 ‰ en La Collada y entre +19.4 y +21.4 ‰ en Villabona-Arlós. Estas ligeras variaciones podrían deberse a un descenso de la temperatura durante la precipitación (entre 80 y 130 °C), como se observa en los datos obtenidos por microtermometría. Es interesante señalar que los carbonatos, presentes en los tres distritos, presentan una composición isotópica de oxígeno muy similar, a pesar de corresponder a dos generaciones distintas (CC1 y CC2). La dolomita presenta valores entre +22 y +22.7 ‰ en Villabona-Arlós y Caravia-Berbes.

Distrito	Área	Muestra	Mineral	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	T_h (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ (‰ SMOW)
Villabona-Arlós	Moscona	VI-04-09	CC1	-6.2	20.5	90	2.3
		VI-04-14	CC1	-3.2	21.3	90	3.1
		VI-05-01/1	CC1	-2.5	21.3	90	3.1
		VI-04-12	CC2	-9.3	20.7	90	2.5
		VI-04-15	CC2	-9.7	20.2	90	2.0
		VI-04-17	CC2	-7.8	20.5	90	2.3
		VI-05-01/2	CC2	-2.6	21.4	90	3.2
		VI-05-06	CC2	-14.8	20.0	90	1.8
		VI-05-07	CC2	-5.3	19.4	90	1.2
		VI-05-06/1	Dolomita	-7.9	22.0	-	
		VI-05-03	Dolomita	-2.2	22.7	-	
		VI-05-06/2	Dolomita	-5.6	22.6	-	
La Collada	La Viesca	CO-04-07/1	CC1	3.6	18.3	120	3.2
		CO-04-13	CC1	3.6	19.9	120	4.8
		CO-04-07/2	CC2	2.8	18.1	120	3.0
Caravia-Berbes	El Frondil	BE-03-02	CC1	4.6	23.3	130	9.1
		BE-03-06	CC2	5.3	22.0	130	7.8
		BE-03-09	CC1	2.6	24.1	130	9.9
		BE-03-10	CC1	4.2	20.3	130	6.1
		BE-03-15	CC1	3.6	21.8	130	7.6
		BE-03-26	CC1	6.1	22.7	130	8.4
	Obdulia	BE-03-42	CC1	5.6	20.0	130	5.8
		BE-03-46	CC1	3.7	20.1	130	5.9
	FASA	BE-03-52	CC1	3.7	18.3	130	4.1
	Mina Emilio	BE-05-07	CC1	2.7	17.4	130	3.2
		BE-05-11A	CC1	2.7	17.8	130	3.6
		BE-05-11B	Dolomita	3.2	22.6	-	
	Aurora	BE-05-27	CC1	5.2	21.4	130	7.2
		BE-05-28	CC1	5.3	20.7	130	6.5
		BE-05-24	CC1	1.7	19.7	130	5.5
	Toniellu (Filones Paleozoico)	BE-05-25	CC1	2.3	21.9	130	7.7
		BE-05-25/2	CC1	0.7	21.6	130	7.4
		BE-05-26	CC1	1.0	21.7	130	7.5
		BE-05-26	CC1	1.4	22.1	130	7.9

Tabla 9. Datos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de calcita (CC1) y (CC2) y dolomita de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós. El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido ha sido calculado según la ecuación de fraccionamiento isotópico (O'Neil et al. 1996).

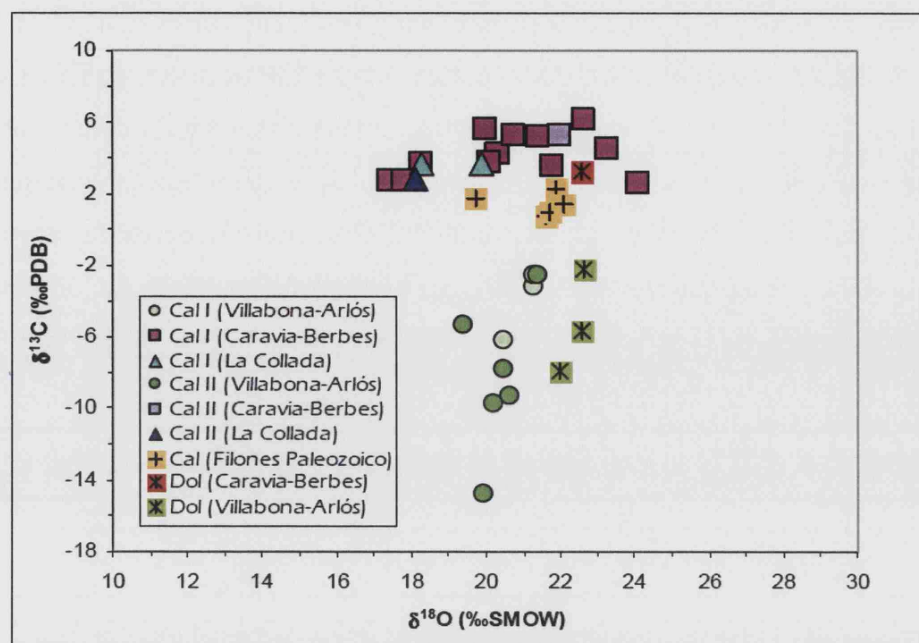


Fig 8.1. Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ frente a $\delta^{18}\text{O}$ de calcitas y dolomitas de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós.

Se ha calculado el $\delta^{18}\text{O}$ para el fluido (O'Neil et al., 1969) a una temperatura de 90 °C para las calcitas de Villabona-Arlós, 120 °C para los carbonatos de La Collada y 130 °C para Caravia-Berbes (Tabla 9), obteniendo valores calcita (entre + 3.2 y +10.1 ‰) y, similares en los tres distritos. Estos valores de $\delta^{18}\text{O}$ en el fluido son compatibles con los de las aguas superficiales (meteóricas o marinas).

8.2. CUARZO

Se han realizado análisis de O (Tabla 10) en 6 muestras de cuarzo (Q2) asociado a la mineralización de fluorita y en 3 muestras de cuarzo bipiramidales (Q3), que corresponden a la última fase mineral de la paragénesis y que únicamente se han encontrado en el distrito de Caravia-Berbes.

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en Q2 (Fig 8.2) varían entre +19.3 y +22.4 ‰ ($n = 5$), tanto en Caravia-Berbes y una muestra en La Collada presenta un valor de +20.8 ‰. Las pequeñas diferencias de valores, posiblemente estén relacionadas con ligeras variaciones en la temperatura. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de cuarzo Q3 varían entre +23.0 y +23.5 ‰ ($n = 3$). Se ha calculado la $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en todas las muestras a una

temperatura de 120 °C, y los resultados obtenidos varían entre +0.8 y +4 ‰ en la mayoría de los casos para el cuarzo Q2 y entre +4.6 y +5.0 ‰ en el Q3 (Tabla 10).

Estos datos son coherentes con los de aguas superficiales modificadas debido a la interacción con las rocas y, aunque no disponemos de datos microtermométricos de cuarzo Q3, los valores más pesados podrían explicarse por descensos de la temperatura (de 130 a 80 °C) si es que durante el proceso hidrotermal la composición isotópica se mantuvo constante.

Distrito	Mina/ Afloram.	Muestra	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	T_h (°C)	$\delta^{18}\text{C}_{\text{fluido}}$ (‰SMOW)
Caravia-Berbes	El Frondil	BE-03-19	Cuarzo (O2)	19.3	120	08
		BE-03-21	Cuarzo (O2)	20.8	120	24
		BE-03-25	Cuarzo (O2)	20.5	120	20
	Mina Emilio	BE-05-09	Cuarzo (O2)	20.7	120	22
		BE-05-19	Cuarzo (O2)	22.4	120	40
		BE-03-31A	Cuarzo (O3)	23.0	120	46
	San Lino	BE-03-31B	Cuarzo (O3)	23.1	120	47
		BE-05-22	Cuarzo (O3)	23.5	120	50
La Collada	La Viesca	CO-04-07	Cuarzo (O2)	20.8	120	23

Tabla 10. Datos de $\delta^{18}\text{O}$ de cuarzo (Q2) y (Q3). El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido ha sido calculado según Clayton et al., 1972.

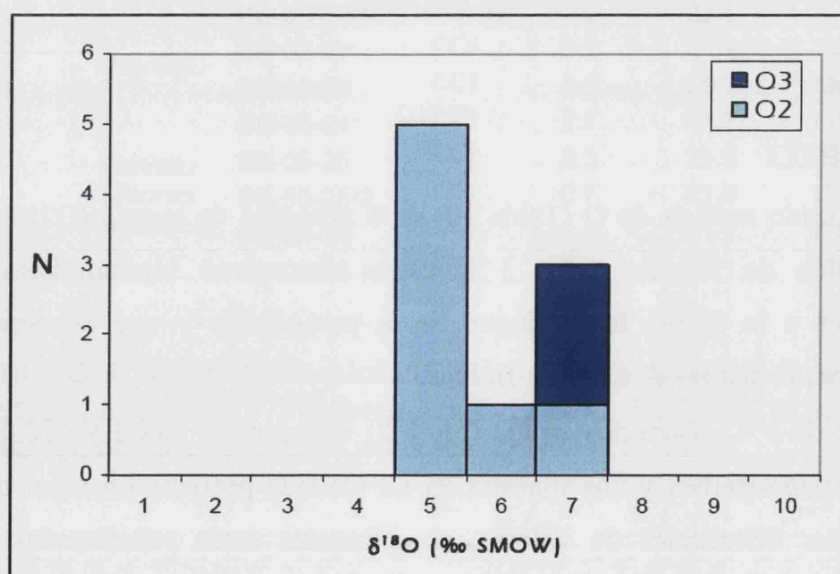


Fig 8.2. Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ de cuarzo Q2 y Q3.

8.3. BARITA y SULFUROS

Se han realizado análisis de isótopos estables de S y O en 28 muestras de barita (Tabla 11) y de S en 16 muestras de sulfuros: pirita - marcasita y galena (Tabla 12).

Los resultados de $\delta^{34}\text{S}$ en la barita muestran un amplio rango de valores tanto en la barita como en los sulfuros (Fig 8.3a,b). La barita presenta valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre +17.2 y +30.7 ‰ en el distrito de Caravia-Berbes (BA1) y más elevados en Villabona-Arlós (BA2), entre +31.3 y +56.7 ‰. Hay que tener en cuenta que la barita de Caravia-Berbes (BA1) es anterior en la secuencia paragenética (Fig 4.10) a la barita azulada, tardía, de Villabona-Arlós (BA2).

Como se observa en los datos de la $\delta^{34}\text{S}$ de barita (Tabla 11, Fig. 8.3) existe una gran variación de valores entre Caravia-Berbes (20 muestras de BA1) y Villabona-Arlós (8 muestras de BA2). La mayoría de las $\delta^{34}\text{S}$ son más elevadas que las obtenidos para el sulfato de las aguas marinas entre los periodos Triásico Superior y Jurásico Superior ($\delta^{34}\text{S} \approx +17\text{‰}$; Claypool et al. 1980). La barita (BA2) de Villabona-Arlós presenta unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ extraordinariamente elevados, lo que sugiere una o varias fuentes para el S, o diferentes procesos durante la formación de esta barita (BA2).

Se han realizado análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en 8 muestras de barita (BA1) de Caravia-Berbes, con resultados entre +14.7 y +17.7 ‰, los cuales se asemejan a los valores asumidos para el sulfato de las aguas marinas entre los periodos Triásico Superior y Jurásico Superior ($\delta^{18}\text{O} \approx +13$ a +15 ‰; Claypool et al. 1980). Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en barita (BA2) de Villabona-Arlós, son más elevados (+15.8 y +18 ‰; n = 8) que en la BA1 (Tabla 11).

Distrito	Muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ V-CDT)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	T_h (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ (‰ SMOW)
Villabona-Arlós	VI-05-BA	BA2	54.0			
	VI-05-07/1	BA2	56.0	16.2	90	-0.5
	VI-04-20	BA2	44.4	15.8	90	-0.8
	VI-05-BA/1	BA2	56.7	17.9	90	1.2
	VI-05-BA/2	BA2	55.8	17.2	90	0.5
	VI-05-08	BA2	55.3	17.8	90	1.1
	VI-05-09	BA2	32.1	18.0	90	1.3
	VI-05-05	BA2	31.3	16.6	90	-0.03
Caravia-Berbes	BE-03-14	BA1	20.1			
	BE-03-17	BA1	23.8	14.8	140	3.1
	BE-03-18	BA1	20.2			
	BE-03-24	BA1	26.1	15.7	140	4.0
	BE-03-34	BA1	19.6			
	BE-03-35	BA1	19.2			
	BE-03-39	BA1	21.0	14.8	140	3.1
	BE-03-40	BA1	21.9	15.2	140	3.5
	BE-03-47	BA1	18.1			
	BE-05-02	BA1	23.0	14.7	140	3.0
	BE-05-12	BA1	28.1	16.3	140	4.6
	BE-05-14	BA1	30.7	17.7	140	6.0
	BE-05-15/1	BA1	24.0			
	BE-05-15/2	BA1	24.3			
	BE-05-18	BA1	25.8			
	BE-05-21	BA1	17.2	14.7	140	3.0
	BE-05-24	BA1	27.6			
	BE-05-25/1	BA1	26.9			
	BE-05-25/2	BA1	27.1			
	BE-05-BA	BA1	28.2			

Tabla 11. Datos de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de barita (BA1) de Carvia-Berbes y (BA2) en Villabona-Arlós. El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido ha sido calculado según Zheng et al. 1999.

Las muestras de pirita y marcasita presentan valores de $\delta^{34}\text{S}$ que van desde +0.6 a +8.8 ‰ (valor medio: $+6.1 \pm 3.3$ ‰, $n = 7$) en Caravia-Berbes, de +8.3 a +9.9 ‰ (valor medio: $+9 \pm 0.9$ ‰, $n = 3$) en La Collada. Una única muestra de pirita presenta un valor muy diferente de -31.6 ‰ y una muestra de galena presenta un valor de +5.3 ‰. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en Villabona-Arlós son claramente más bajos entre -16.5 y -7.6 ‰ (valor medio: -12.3 ± 4 ‰, $n = 4$).

Los valores positivos de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros de Caravia-Berbes y La Collada son consistentes con procesos de sulfato-reducción, pero también con posibles procesos de mezcla de S reducido procedente de múltiples fuentes, lo que implicaría a más de un

proceso de reducción. Los valores negativos de algunos sulfuros como pirita de La Collada y especialmente, en Villabona-Arlós, serían consistentes con procesos de sulfato-reducción bacteriana (BSR) y posiblemente estarían relacionados con episodios de enfriamiento y oxidación que suelen acompañar a las etapas finales de un proceso hidrotermal (Plumlee and Rye, 1992).

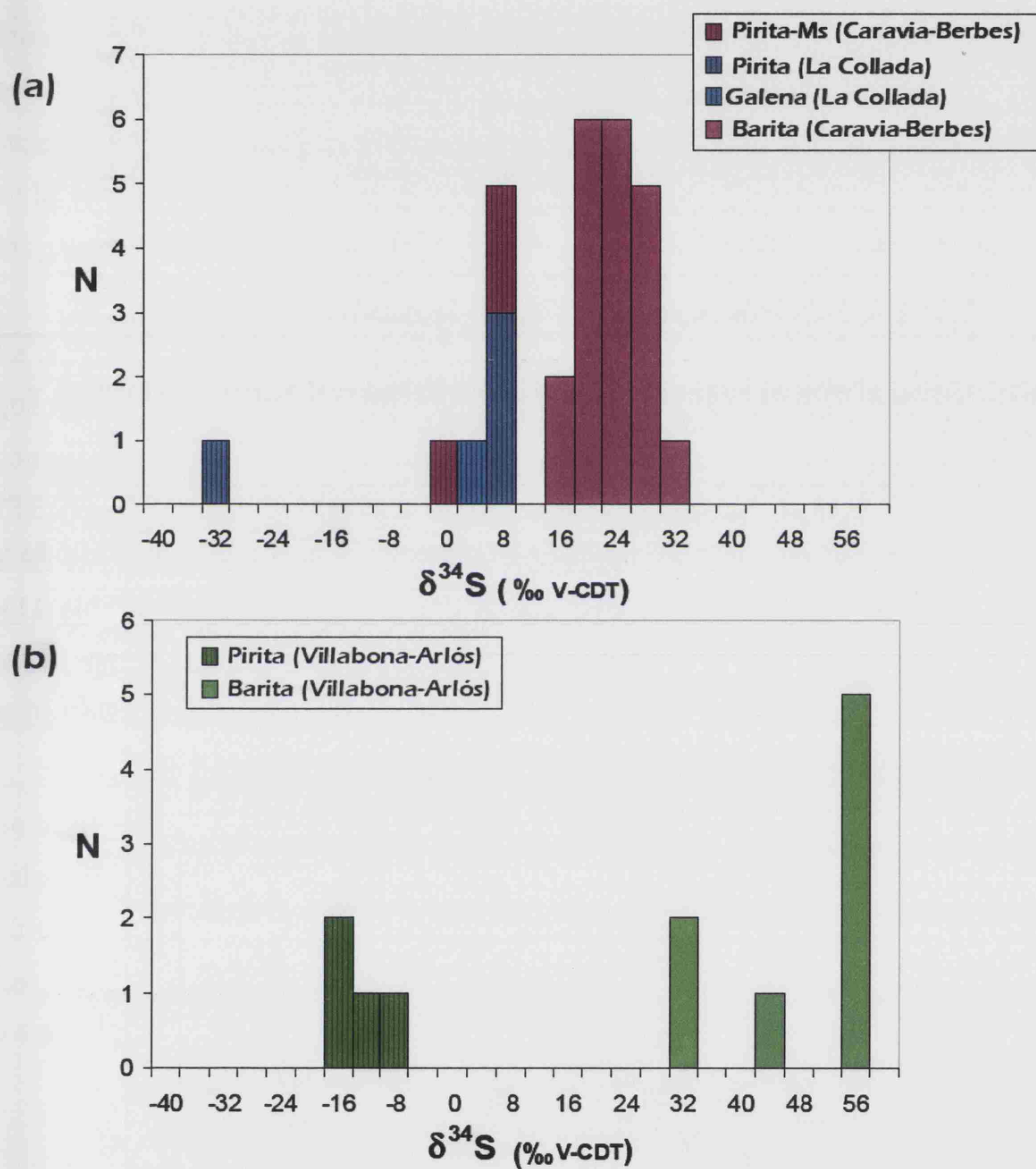


Fig 8.3. Histogramas de los datos de $\delta^{34}\text{S}$ en barita, pirita-marcasita y galena (a) distrito de Caravia-Berbes, (b) distrito de Villabona-Arlós.

Distrito	Muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ V-CDT)
Villabona-Arlós	VI-05-02	Pirita	-16.5
	VI-05-Pi1	Pirita	-10.4
	VI-05-Pi2	Pirita	-7.6
	VI-04-16	Pirita	-14.7
	BE-03-48	Pirita	2.5
	BE 150	Pirita	6.5
Caravia-Berbes	BE-04-15/1	Pirita	8.8
	BE-04-15/2	Pirita	8.6
	BE-05-11	Pirita	0.6
	BE-05-16	Pirita	7.5
	BE-05-17	Pirita	8.5
	CO-04-15	Pirita	8.3
La Collada	CO-04-15/1	Pirita	8.9
	CO-04-15/2	Pirita	9.9
	CO-04-04	Pirita	-31.6
	CO-04-04	Galena	5.3

Tabla 12. Datos de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós.

En el diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Fig 8.4), se observa una posible correlación positiva con una pendiente de 0.2, aunque esta correlación no viene definida por la mayoría de los datos de barita en Villabona-Arlós. El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido se ha calculado (Tabla 11) a temperaturas de 90 °C para la barita de Villabona-Arlós, con resultados que oscilan entre -0.03 y +1.3 ‰. En la barita de Caravia-Berbes, para una temperatura de 140 °C, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido varían entre +3 y +6 ‰.

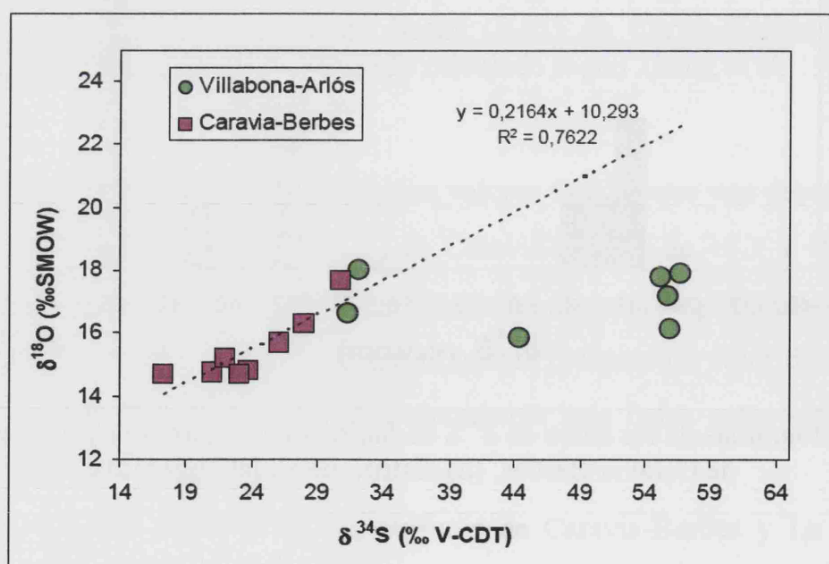


Fig 8.4. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ frente $\delta^{18}\text{O}$ de barita de Caravia-Berbes y Villabona-Arlós.

9. GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS DE He

Existen tres fuentes distintas en la Tierra que contribuyen al contenido isotópico en gases nobles de los fluidos corticales: las aguas superficiales (marinas y meteóricas), el manto y los gases nobles radiogénicos formados en la corteza (Stuart et al., 1995; Turner et al., 1993). Los gases nobles presentes en los fluidos corticales se consideran como una mezcla en diferentes proporciones de estas tres fuentes. En comparación con otros gases nobles, el helio (He) junto con el Argón (Ar) son los más utilizados en el estudio de los fluidos corticales. La diferencia entre la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ del manto superior, 6 - 9 Ra, dónde 1 Ra es la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ atmosférica, y el helio producido en la corteza, 0.01 - 0.05 Ra, hace de éste, un elemento muy importante en el estudio de los procesos de incorporación de volátiles del manto a la corteza (Stuart et al., 1995).

La concentración de He en la atmósfera es muy baja, ya que es un elemento muy ligero que tiende a escapar hacia zonas más superiores de la misma. La solubilidad del He, en comparación con el resto de gases nobles más pesados, es también baja en los fluidos. Como consecuencia de esto, no es probable que el He procedente de la atmósfera afecte a las concentraciones y a las composiciones isotópicas de los fluidos corticales (Marty et al. 1989; Stuart et al. 1994). Por lo tanto, el He de los fluidos causantes de la mineralización de los depósitos solo pudieron obtener He de dos fuentes posibles, el manto o la corteza.

Se han realizado análisis de isótopos de He en 4 muestras de fluorita, 5 de pirita y una galena (Tabla 13). Los valores de ^4He varían entre 0.03 y $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$ en pirita, entre 0.52 y $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$ en fluorita y $3.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$ en galena. Los valores de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ oscilan entre 0.021 y 0.114 Ra en pirita, entre 0.018 y 0.024 Ra en fluorita y 0.002 Ra en galena.

Muestra	Mineral	^4He ($\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/R_a)
VI-05-Pi1	Pirita	0.15 ± 0.0046	0.070 ± 0.054
VI-05-02	Pirita	0.03 ± 0.0009	0.114 ± 0.090
BE-05-16	Pirita	0.56 ± 0.017	0.022 ± 0.017
BE-05-17	Pirita	1.3 ± 0.038	0.023 ± 0.018
CO-04-15	Pirita	0.85 ± 0.026	0.021 ± 0.016
CO-04-04	Galena	3.6 ± 0.11	0.002 ± 0.001
VI-05-FL	Fluorita	0.52 ± 0.016	0.019 ± 0.015
VI-04-07	Fluorita	2.0 ± 0.061	0.018 ± 0.014
BE-03-04	Fluorita	1.9 ± 0.058	0.024 ± 0.018
CO-04-16	Fluorita	1.8 ± 0.054	0.019 ± 0.015

Tabla 13. Datos de composición isotópica de He en fluorita, pirita y galena de los depósitos de Asturias.

De estos resultados podemos destacar el elevado contenido en ^4He de la muestra de galena de La Collada (Tabla 13). Es muy significativo el valor de $^3\text{He}/^4\text{He}$ tan bajo que presenta esta muestra (0.002 Ra), posiblemente debido a un elevado contenido en ^{235}U en la matriz de la galena, y a su desintegración radiactiva en ^{232}Th , que libera partículas α (^4He). También se puede observar como la muestra de pirita VI-05-02, presenta valores de ^4He más bajos ($0.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$) y, por lo tanto, más elevados de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (0.114 Ra) que el resto. Esto se puede atribuir a una trituración incompleta de la muestra, que no haya liberado la totalidad de los gases contenidos en las inclusiones, entre ellos el ^4He . Pero en general, los resultados obtenidos tanto en pirita como en fluorita son similares (Fig 9.1). El valor máximo de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($0.114 \pm 0.090 \text{ Ra}$) se encuentra por debajo del valor atmosférico (1 Ra) y aunque los valores obtenidos oscilan entre 0.114 ± 0.090 y $0.002 \pm 0.001 \text{ Ra}$, la mayoría de los valores se encuentran en el intervalo $0.024 - 0.019 \text{ Ra}$. Estos valores pueden ser atribuidos a un origen cortical (Stuart and Turner, 1992). Por lo tanto, los valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ medidos en los minerales de los depósitos de Asturias son suficientemente bajos, como para excluir cualquier implicación mantélica en el He que contienen.

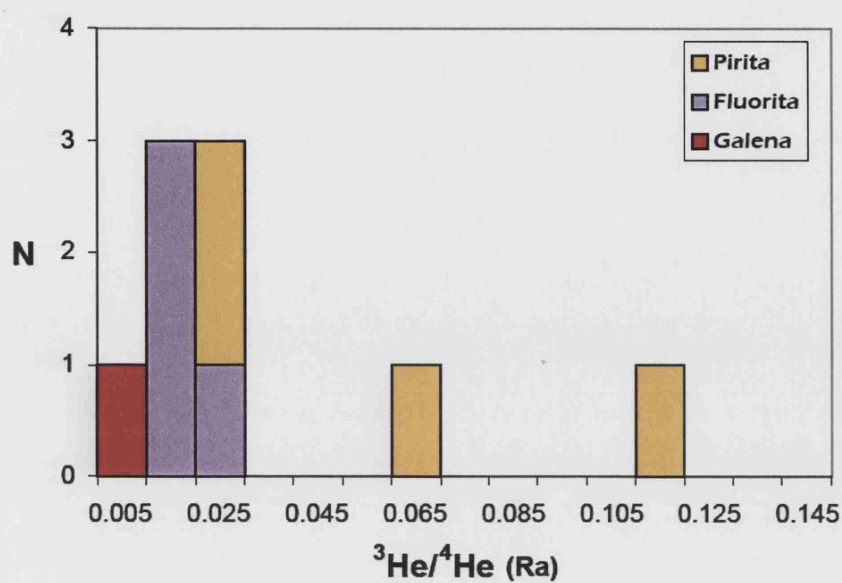


Fig 9.1. Histograma de los resultados de $^3\text{He}/^4\text{He}$ de pirita, galena y fluorita de las mineralizaciones de Asturias. Los valores de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ han sido normalizados al valor de $^3\text{He}/^4\text{He}$ atmosférico, $R_a = 1.39 \times 10^{-6}$ ($= 1 R_a$).

PARTE III: DISCUSIÓN

10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los próximos apartados se van a integrar y discutir los resultados obtenidos y reflejados en esta memoria, con el objeto de ofrecer una interpretación sobre la formación de los yacimientos estudiados. La discusión de los resultados se ha dividido en diversos apartados que tratan del transporte, precipitación y origen de los fluidos respectivamente. Finalmente se discuten algunas hipótesis sobre el origen del flúor y se establecen comparaciones con yacimientos semejantes, a escala europea y mundial. Con ello, se pretende mostrar una visión global de los yacimientos de F-Ba dentro de la tipología MVT, y situar las mineralizaciones asturianas en el contexto de la geotectónica global.

10.1 CONDICIONES DE TRANSPORTE Y PRECIPITACIÓN DE LA MINERALIZACIÓN

En las mineralizaciones de fluorita de Asturias se han identificado, asociados a los minerales principales de la paragénesis (fluorita, calcita, cuarzo y barita), dos fluidos principales (A y B) con salinidades contrastadas (Tabla 2). Las inclusiones fluidas primarias analizadas presentan un rango de temperaturas de homogeneización similar, entre 80 y 160 °C, salinidades de 0 - 8 % eq. NaCl y 8.4 - 26.8 % eq. NaCl respectivamente y diferentes valores en las proporciones Cl/Br_{molar} (100 - 700; 700 - 13000) y Na/Br_{molar} (20 - 700; 700 - 11000). La presencia de inclusiones fluidas primarias con las mismas temperaturas de homogeneización, con salinidad intermedia (tipo B1; Fig. 5.7) y la dispersión de los datos de la relación Cl/Br frente a Na/Br (Tabla 3; Fig. 5.8), puede explicarse como el producto de una mezcla de fluidos. Un fluido de baja salinidad y relaciones Cl/Br y Na/Br bajas (fluido A), generado a partir de evaporación de agua marina, se habría mezclado con una salmuera originada por la disolución de evaporitas de salinidad elevada, rico en CaCl₂ y elevadas relaciones de Cl/Br y Na/Br (fluido B2). La presencia de valores de Cl/Br por debajo de la línea de tendencia de la evaporación del agua del mar (Figs 5.8, 5.9, 5.10) en el fluidos A, sugiere la existencia de un tercer que contribuya a la dilución del fluido derivado de la evaporación de agua marina (aguas meteóricas), alcanzándose una salinidad extraordinariamente baja.

Por lo tanto, las inclusiones fluidas en los minerales analizados representan una mezcla en diferentes proporciones de los fluidos principales. Mientras la salinidad de los fluidos A y B2 representarían los fluidos mayoritarios en la mezcla, la salinidad de las inclusiones fluidas tipo B1 correspondería a una contribución de similares proporciones de los dos fluidos mayoritarios (Fig 5.7). Por otro lado, los fluidos atrapados en las inclusiones de tipo B, reflejan una pérdida de Na y un enriquecimiento en Ca (Fig 5.8), como reflejan los datos microtermométricos (Fig 5.6). Ambas características son compatibles con la evolución de una salmuera que habría interactuado con rocas ricas en plagioclasa, presentes en el basamento Paleozoico y las series Permotriásicas (traquiandesitas). Las temperaturas de homogeneización tan similares que presentan los dos fluidos principales, sugieren que la temperatura no jugó un papel determinante en la precipitación de la mineralización.

El proceso de mezcla de fluidos parece haber sido un factor determinante en la precipitación de la mineralización. Los procesos de mezcla entre salmueras enriquecidas en flúor y metales, con fluidos superficiales de baja salinidad o salmueras connatas ha sido aceptado como uno de los procesos más importantes en otras mineralizaciones de fluorita en Europa, así como el Norte de los Peninos (Cann and Banks, 2001; Bouch et al., 2006), la Cuenca Norte Alemana (Lüders et al., 2005), el Sistema Central Español (Tornos et al., 1991; Galindo et al., 1994), y la Cordillera Costero-Catalana (Canals et al., 1992; Piqué et al., 2006). Además de Europa otras mineralizaciones de tipo MVT como el distrito Tri-State, USA, se han reconocido como el producto de la mezcla de fluidos enriquecidos en metales con salmueras (Stoffell et al., 2008).

Se puede observar un descenso de las temperaturas de homogeneización y salinidades de las inclusiones fluidas obtenidas en el fluido B2 desde los distritos más orientales (Caravia-Berbes y La Collada) hacia el distrito más occidental (Villabona-Arlós). Aunque esta tendencia no es perfectamente clara en el fluido de baja salinidad (inclusiones de tipo A; Fig 5.7), puede diferenciarse en la distribución de temperaturas de homogeneización modal (Tabla 2).

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fluorita, calcita y barita puede reflejar los valores originales en solución durante la precipitación considerando que los valores de la relación Rb/Sr son muy bajos (< 0.06). La considerable variación en los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, entre 0.7080 y

0.7105 (Tabla 7), sugiere la existencia de más de una fuente de Sr. Se han considerado dos posibles candidatos como fluidos principales: uno con Sr procedente de una fuente poco radiogénica, como serían las aguas marinas del Triásico Superior - Jurásico Superior ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7070$; Burke et al., 1982) o, aguas que interaccionado con calizas del Triásico, Jurásico o Carbonífero ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7080$; Koepnik et al., 1990) y, otro con Sr procedente de una fuente más radiogénica con valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mayores de 0.7105, que probablemente estaría relacionado con la interacción del fluido con rocas que contenían minerales más radiogénicos (minerales aluminosilicatados). Estas rocas están presentes tanto en el basamento Paleozoico como en la cobertera Permotriásica.

Los materiales traquiandesíticos presentes en el Permotriásico y consideradas como una fuente potencial de flúor (García Iglesias y Loredó, 1994), pudieron ser también fuente de Sr. El lavado de estas rocas pudo contribuir a que los fluidos hidrotermales adquirieran firmas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muy similares a las otras fuentes de Sr. La realidad es que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenida en las traquiandesitas (0.7118) no permite hacer una única distinción ni en la fuente de Sr ni de F.

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fluorita, calcita y barita en los tres distritos puede explicarse asumiendo diferentes proporciones en la mezcla de los fluidos principales. Durante la precipitación de fluorita el Sr procedente de la fuente más radiogénica fue dominante en La Collada (valor medio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.71024; $n=7$), que a su vez es el distrito más cercano a los afloramientos de rocas volcánicas. Por otro lado en Villabona-Arlós, la contribución de Sr procedente de la fuente menos radiogénica fue mucho más importante (valor medio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70846; $n=6$). Considerando que el basamento Carbonífero en Villabona-Arlós es principalmente siliciclástico, el origen de este Sr poco radiogénico serían las aguas de edad Triásica-Jurásica o cualquier otro fluido equilibrado con calizas de las mismas edades.

Según la sucesión mineral, calcita y barita precipitaron con posterioridad a fluorita. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenida en calcita y barita tanto en Caravia-Berbes como en Villabona-Arlós es muy similar a la que presentan las muestras de fluorita, lo que sugiere que las condiciones de precipitación (las proporciones de la mezcla y el origen de los fluidos) en estas zonas no sufrió cambios importantes durante las diferentes fases de la mineralización. Sin embargo en el distrito de La Collada, las muestras de calcita

presentan valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más bajos (valor medio: 0.70889; $n=3$) que la fluorita, lo que sugiere que en los últimos estadios de la mineralización dominó el fluido con Sr menos radiogénico. Por lo tanto, incluso aunque las fuentes de Sr no puedan ser identificadas definitivamente, los datos de Sr reforzarían la teoría de un proceso de mezcla como la principal causa de la mineralización de fluorita, junto con los resultados obtenidos de las inclusiones fluidas, REE e isótopos estables.

Por lo que se refiere a los solutos transportados en los fluidos mineralizadores, los resultados de microtermometría y LA-ICP-MS indican que el catión dominante es el Na, seguido por Ca, K y Mg. La salmuera (fluido B) se encuentra enriquecida en K, Mg (Fig 5.11), Fe, Zn, Ba y Pb, comparada con el fluido poco salino, procedente de la evaporación de agua marina (fluido A). Desde un punto de vista geográfico, se observa como el contenido en Ba en el fluido A (Fig 5.12a) disminuye de E a O, esto es de Caravia-Berbes a Villabona-Arlós (valores promedio: 312 a 109 ppm), lo que concuerda con una mayor abundancia de barita en las zonas más orientales de la región asturiana. Aunque el contenido en metales es bajo, en el fluido A se puede observar también una tendencia similar en los valores de Fe, Zn y Pb (Fig 5.12b,c). El contenido en metales del fluido A podría ser el resultado de una mezcla con el fluido de alta salinidad. Por lo tanto el fluido de baja salinidad inicial implicado en la muestra (fluido A) estaría mucho más diluido y su contenido en metales sería más bajo que el obtenido en las medidas de las inclusiones fluidas de tipo A. De la misma manera, las concentraciones obtenidas en las inclusiones fluidas de tipo B serían el contenido mínimo en metales del fluido B.

En diferentes depósitos de tipo MVT se han reconocido fluidos con elevadas concentraciones de metales en comparación con las salmueras actuales (Sheperd and Chenery, 1995; Lüders et al., 2005; Huizenga et al., 2006; Stoffell et al., 2008; Piqué et al. 2008) y este enriquecimiento en metales se ha relacionado con procesos de interacción de los fluidos con rocas del basamento a elevada temperatura (mínimo 100 °C). En mineralizaciones similares como las de la zona norte de los Peninos (Inglaterra) se han obtenido, a partir de análisis de ablación láser en fluorita y cuarzo, concentraciones más elevadas de metales en solución (Fe: 7100 ppm, Zn: 1130 ppm y Pb: 1200 ppm) en comparación a las presentadas en este trabajo. Este elevado contenido en metales ha sido interpretado como el resultado de la interacción de los fluidos con granitos y el basamento Paleozoico durante la circulación hidrotermal.

(Bouch et al., 2006). Se han descrito concentraciones similares a las obtenidas en este trabajo en las inclusiones fluidas de los minerales de la ganga del Viburnum Trend, Missouri, USA (Appold et al., 2004) que constituye un distrito de mineralizaciones tipo MVT ricas en de Pb, formadas a temperaturas similares a las mineralizaciones Asturianas.

La mineralización se encuentra encajada en materiales Permotriásicos que en el momento de la precipitación se encontrarían cubiertos por aguas marinas Jurásicas. La profundidad máxima teniendo en cuenta el espesor de dichos materiales no sería superior a los 500 m, por lo que la temperatura no excedería inicialmente los 60 °C. La entrada de un fluido hidrotermal de hasta 250 °C, rico en metales en el sistema y la mezcla con los fluidos superficiales infiltrados, provocaría la precipitación de la mineralización.

10.2 CAUSAS Y MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS Y BARITA

Una característica notable de las mineralizaciones de fluorita de Asturias es la ausencia de cantidades notables de sulfuros, a pesar del relativamente elevado contenido en metales (especialmente Zn y Pb) detectado en los fluidos mineralizadores. Una posible explicación a este hecho podría ser la escasez de azufre reducido en el sistema, insuficiente para poder dar lugar a la precipitación de la mayoría del contenido en metales de los fluidos. Se han encontrado pequeñas cantidades de sulfuros (pirita, marcasita, galena, etc..) dispersos en todos los distritos, pero es en Villabona-Arlós donde se encuentra una mayor concentración (pirita y marcasita). Sin embargo, la barita es más abundante en que los sulfuros en algunos depósitos, aunque el contenido en Ba es comparable al de los metales.

Otra característica de estas mineralizaciones es la gran diferencia en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros (Tabla 12; Fig 8.3.a,b) y de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en los sulfatos entre Villabona-Arlos y Caravia-Berbes (Tabla 11; Fig 8.4). En Villabona-Arlós (Fig 8.3b), los elevados valores de $\delta^{34}\text{S}$ en la barita (hasta +56.7 ‰) y los valores más bajos en los sulfuros (por debajo de -16.5 ‰) son compatibles con valores resultantes de un importante

fraccionamiento isotópico durante procesos de reducción de sulfato (BSR) en un sistema cerrado.

La reducción bacteriana del sulfato tiene lugar a temperaturas por debajo de 80 °C (Machel, 2001), aunque en algunos lugares donde existen chimeneas hidrotermales, se ha comprobado reducción bacteriana por encima de los 110 °C (Jørgensen et al., 1992). En las mineralizaciones asturianas se han reconocido dos generaciones de barita (BA1 y BA2, ver Tabla 11). Las temperaturas de homogeneización obtenidas de las inclusiones fluidas en la primera generación de barita del distrito de Caravia-Berbes (BA1) oscilan entre 140 y 150 °C, pero esta barita no está presente en el distrito de Villabona-Arlós, en el que únicamente se ha encontrado una generación más tardía (BA2). Debido a que las inclusiones fluidas muestran claros signos de estrangulamiento no se han obtenido datos microtermométricos fiables de esta barita. Sin embargo, los datos de temperaturas de homogeneización obtenidos en fluorita y calcita (CC1, anterior a la barita BA2) de Villabona-Arlós (≈ 90 °C) son más bajos que los obtenidos en los mismos minerales en Caravia-Berbes y La Collada (130 – 140 °C), por lo que se podría pensar que esta barita (BA2), probablemente, se formó a temperaturas más bajas que la BA1. Así pues, la reducción de sulfato en Villabona-Arlós pudo estar relacionada con la actividad bacteriana en el lugar de formación de la mineralización, mientras que este proceso es improbable que tuviera lugar en Caravia-Berbes. En el escenario en el que tendría lugar la formación de mineralización, el sulfato disuelto en un fluido de origen superficial atrapado en los sedimentos, fue reducido gracias a la acción bacteriana y en presencia de materia orgánica, en un sistema cerrado.

Richardson et al, (1988) recogen valores similares de $\delta^{34}\text{S}$ en barita tardía del distrito de Illinois Kentucky (USA) y los explican como una combinación de procesos de reducción inorgánicos y bacterianos en presencia de materia orgánica (Spirakis, 1991). La presencia de materia orgánica relacionada con fluorita y sulfuros son características comunes en los depósitos asturianos.

Las baritas de Caravia-Berbes (BA1) y de Villabona-Arlós (BA2) presentan también relaciones $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ distintas (Fig 8.4). Los valores de la relación $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ para la BA-1 se alinean con una pendiente de 0.2, lo cual difiere de la típica pendiente de valor 4 que generarían los procesos de sulfato-reducción bacteriana (Mizutani and

Rafter, 1969; Clypool et al., 1980). Aunque existen estudios que recogen pendientes entre 0.3 y 3, resultado de los efectos isotópicos generados en las reacciones químicas de oxidación del ciclo diagenético del azufre (Canfield and Thamdrup, 1994; Habicht and Canfield, 1997, Böttcher et al., 2001). La falta de correlación $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ en Villabona-Arlós podría estar relacionada con reacciones químicas desconocidas que implicarían especies de azufre con estados de oxidación intermedios.

La barita del distrito de Caravia-Berbes (BA1), paragenéticamente anterior a la de Villabona-Arlós (BA2), presenta valores claramente más bajos y más homogéneos de $\delta^{34}\text{S}$ (+17.2 y +30.7‰, Tabla 11, Fig. 8.3a,b). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ positivos de los sulfuros (Tabla 12, Fig 8.3a,b) de la mayoría de los sulfuros de Caravia-Berbes y La Collada (entre +0.6 y +9.9 ‰; con la excepción de la muestra CO-04-04: -31.6 ‰) sugieren, también, procesos de reducción de sulfato. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$, muestran una correlación lineal con una pendiente de 0.2 (Fig 8.4), próxima a los valores presentados en procesos de sulfato-reducción bacteriana. Sin embargo, las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas indican que en el distrito de Caravia-Berbes, la barita (BA1) se formó a temperaturas entre 140 y 150 °C (Cardellach et al., 2007), lo cual excede de las condiciones necesarias para que los procesos de reducción bacterianas sean efectivos (> 120 °C). Por lo tanto, si estos procesos de reducción bacteriana tuvieron lugar, probablemente ocurrieron lejos de la zona de mineralización y/o con anterioridad al momento de formación de la misma.

Por lo tanto, en el distrito de Caravia-Berbes, la reducción de sulfato pudo haber sido producido mediante reducción termoquímica del sulfato (TSR), debido a que las salmueras ascendentes, a elevadas temperaturas, se mezclaron con la materia orgánica presente en lugar de formación. Sin embargo, aunque el fraccionamiento isotópico del azufre entre sulfuros y sulfatos en Caravia-Berbes presenta valores entre un 10 - 20 ‰, que por otro lado es un rango presentado por Kiyosu and Krouse, (1990) como el más frecuente para fraccionamientos controlados cinéticamente durante procesos de TSR entre 100 y 200 °C, un proceso de TSR no explicaría la correlación lineal entre $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ que presenta la barita (BA1). Por lo tanto en Caravia-Berbes, el mecanismo más probable en la reducción de sulfato parece ser la existencia de procesos BSR anteriores a la mezcla con la salmuera a elevadas temperaturas. Los valores más bajos de $\delta^{34}\text{S}$ en la

barita en Caravia-Berbes (de +17.2 a +30.7 ‰), comparados con los de Villabona-Arlós (de +31.1 a +56.7 ‰) podrían deberse a diferencias en algunos parámetros que controlan la cinética de los procesos de reducción, aunque también son claramente observables efectos de un sistema cerrado, con respecto al reservorio de sulfato.

Las aguas de origen superficial que transportan el sulfato quedarían atrapadas en rocas con materia orgánica, sedimentarias porosas (brechas de piedemonte, carbonatos, areniscas, etc..) presentes en la cobertera Permo - Triásica. El origen de sulfato en esta agua podría estar relacionado con el agua del mar, o bien, con la disolución de evaporitas del Triásico Superior al Jurásico Superior ($\delta^{34}\text{S} \approx +13$ a $+17$ ‰; Clypool et al., 1980), una hipótesis que apoyaría los datos de isótopos de Sr presentados. La fuente principal de azufre reducido en la precipitación de los sulfuros estaría por tanto relacionada con la reducción del sulfato, aunque la aportación de una pequeña contribución de H_2S procedente de las salmueras es muy probable. Los sulfuros precipitarían en lugares donde las salmueras enriquecidas en metales en solución se mezclaron con el H_2S presente en los reservorios del Permotriásico.

Es interesante señalar que en Villabona-Arlós, el proceso de mezcla tendría lugar en carbonatos situados por debajo de las margas y calizas del Permotriás, mientras que en Caravia-Berbes, los fluidos superficiales se instalarían en brechas carbonatadas situadas en el muro de la serie Permotriásica, a su vez relacionadas con la erosión del basamento Paleozoico. Estas litologías diferentes desvelan un origen poco profundo para las mineralizaciones de fluorita en Villabona-Arlós, favoreciendo las temperaturas más bajas y los procesos de sulfato-reducción bacteriana (BSR).

La variabilidad en el origen de los fluidos en estas mineralizaciones, se puede reconocer también durante precipitación de barita. Asumiendo un equilibrio isotópico entre sulfato y agua y una temperatura de 140 °C durante la precipitación de la barita en Caravia-Berbes (BA1), los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del mismo oscilaría entre +3.0 y +6.0 ‰ (Tabla 11), lo que sugiere la presencia de salmueras. Por el contrario, en Villabona-Arlós (BA2), los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -0.8 y +1.3 ‰ (asumiendo una temperatura de precipitación de 90 °C, similar a la de la fluorita), sugiere la existencia de un sistema dominado por fluidos de origen superficial. Ya que la mezcla entre soluciones enriquecidas en sulfato

(aguas superficiales) y soluciones que transportan Ba es el proceso más común de precipitación de barita, los valores más elevados de $\delta^{18}\text{O}$ de la barita de Caravia-Berbes (BA1), podría reflejar una mezcla dominada por el componente isotópicamente más pesado (salmuera), mientras que en Villabona-Arlós, la precipitación de la barita (BA2) resultaría de una mezcla dominada por el componente isotópicamente más ligero, enriquecido en ^{16}O (aguas superficiales). Por lo tanto, las diferencias en la proporción de cada fluido durante el proceso de mezcla, podría ser una posible explicación para las diferencias a escala regional presentes en la geoquímica de los fluidos implicados en la formación de las mineralizaciones Asturianas.

Estas consideraciones son coherentes con los datos obtenidos de los isótopos radiogénicos anteriormente comentados.

Tal y como se ha indicado, el factor limitante para la presencia de sulfuros en las mineralizaciones de Asturias, fue probablemente la escasa disponibilidad de azufre reducido. La cantidad de H_2S generado mediante procesos de reducción (TSR o BSR), depende de la cantidad y la disponibilidad de sulfato y materia orgánica. Por lo tanto, ya que la presencia de materia orgánica es algo común en los depósitos estudiados, la disponibilidad de sulfato sería el factor limitante que más afectaría a la cantidad de barita y sulfuros precipitados, y no es sorprendente que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ muestren un comportamiento de sistema cerrado muy marcado.

10.3 ORIGEN DE LOS FLUIDOS. MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE MEZCLA

10.3.1. Carbonatos

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en calcitas (CC1 y CC2) oscilan entre +17.4 y +24.3 ‰ mientras que en dolomita (*saddle*), posterior a la calcita, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre +22.0 y +27.6 ‰. Como la temperatura obtenida en calcitas de los tres depósitos es ligeramente diferente (Tabla 2), para el cálculo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en el fluido, suponiendo el equilibrio ente éste y los carbonatos precipitados, han sido asumidas temperaturas de 130 °C para el distrito de Caravia-Berbes, 120 °C en La Collada y, de 90 °C para Villabona-Arlós (Tabla 10). Utilizando la ecuación de O'Neil et al., (1969)

para el equilibrio entre calcita y agua, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio isotópico durante la precipitación de calcita (CC1 y CC2) varían entre +3 y +9.9 ‰ en Caravia-Berbes y La Collada y, entre +1.2 y +3.2 ‰ en Villabona-Arlós.

Comparados con Caravia-Berbes y La Collada, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos en calcitas de Villabona-Arlós presentan valores más negativos, entre -14.8 y -2.2 ‰, lo que indica una contribución de C de origen orgánico durante la precipitación. Es importante señalar que en este distrito y unos 4 km al sur de mina Moscona, concretamente la zona denominada Villabona, la secuencia Carbonífera infrayacente es un Estefaniense que contiene vetas de carbón. Por lo tanto, la presencia de una fuente de C isotópicamente más ligero podría estar relacionada con la interacción de los fluidos con estas rocas del basamento Paleozoico que contienen materia orgánica (carbón).

La representaciones de las relaciones $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ son especialmente útiles a la hora de obtener información sobre posibles cambios de temperatura, cambios en la composición isotópica de C y O y sobre el contenido en carbono en los fluidos durante la precipitación de los carbonatos. En la figura 8.1 pueden distinguirse dos tendencias diferentes de C/O: la primera, correspondiente a los carbonatos de Caravia-Berbes y La Collada, en la que se observa un amplio rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ y en cambio la variación de $\delta^{13}\text{C}$ es reducida, y la segunda tendencia corresponde a calcitas de Villabona-Arlós con un rango más estrecho de $\delta^{18}\text{O}$ y mayor de $\delta^{13}\text{C}$.

Para explicar la distribución de los isótopos de C y O de los carbonatos, se ha modelizado un proceso de mezcla entre dos soluciones, una de ellas de origen meteórico y otra una salmuera de cuenca (Fig 10.1). La existencia de una mezcla de fluidos ha sido ya puesta de manifiesto a partir de los datos de salinidad y temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas, así como del análisis de halógenos (crush-leach), y los datos de isótopos de Sr y S. Las temperaturas de formación de fluorita y calcita fueron alrededor de 130 °C en Caravia-Berbes y La Collada y de 90°C en Villabona-Arlós, pero considerando que las temperaturas de homogeneización son el resultado de una mezcla, la temperatura original de la salmuera en el lugar de precipitación pudo ser considerablemente superior. Por ello se han tomado valores entre 260 y 170 °C para la salmuera en Caravia-Berbes y La Collada y entre 230 y 170 °C en Villabona-Arlós, donde las temperaturas debieron ser más bajas.

Para la composición isotópica de la salmuera se ha tomado una $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$, compatible con un fluido que ha interactuado con carbonatos. En el caso del carbono, se ha asumido una composición isotópica de $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$ en Caravia-Berbes y La Collada. En Villabona-Arlós, el modelo ha sido calculado asumiendo que la salmuera modificó su composición isotópica de carbono a valores de $\delta^{13}\text{C} \approx -15\text{‰}$, después de interactuar con carbono de composición isotópica más ligera existente en las vetas de carbón.

Se ha considerado que un fluido superficial (agua marina o meteórica) se infiltró en la cobertera Mesozoica, pudiendo alcanzar valores de $\delta^{13}\text{C}$ de $+4\text{‰}$ después de atravesar calizas, de las series Jurásicas como Triásicas. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de este fluido pudieron ser muy variables, pero considerando que, probablemente, disolvió carbonatos, se ha asumido un valor de $+3\text{‰}$. Se ha tomado una temperatura de 60 °C para este fluido, asumiendo un gradiente térmico de 40 °C/km (compatible con extensión cortical derivada de la apertura del Atlántico durante el Jurásico Medio y Superior en la zona) y una infiltración de las aguas a profundidades de menos de 1 km (la máxima profundidad de la cobertera Mesozoica).

A partir de los parámetros considerados, el proceso principal implicado en la formación de los carbonatos hidrotermales en estos yacimientos se puede interpretar como el resultado de una mezcla entre una salmuera de composición isotópica $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$, a temperaturas entre 170 °C y 260 °C en Caravia-Berbes por una parte, y $\delta^{13}\text{C} = -15\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ a temperaturas entre 170 y 230 °C en Villabona-Arlós por otra, y un fluido de origen superficial, con $\delta^{13}\text{C} = +4\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +3\text{‰}$ a una temperatura de 60 °C . Los cálculos se han realizado asumiendo H_2CO_3 como la especie carbónica dominante en la salmuera y $(\text{HCO}_3)^-$ en el fluido de baja temperatura y una proporción (salmuera/fluido meteórico) de carbono total disuelto de 0.5 , lo que implica que la cantidad de C en el fluido superficial era superior al de la salmuera. Las tendencias $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ de las muestras analizadas se reproducen satisfactoriamente (a partir de las ecuaciones de O'Neil et al., 1969), dentro de los límites establecidos en los modelos de mezcla (Fig 10.1) lo que sugiere que la mezcla fue el proceso dominante en la formación de los carbonatos hidrotermales. Es interesante tener en cuenta que la composición isotópica de carbono en la salmuera no era homogénea, y el control local

debido a la presencia puntual de rocas enriquecidas en materia orgánica, pudo ejercer una gran influencia, como ocurre en el distrito de Villabona-Arlós.

Para modelizar correctamente el proceso de mezcla ha sido necesario considerar una $\delta^{13}\text{C}$ de la salmuera distinta en Caravia-Berbes y Villabona-Arlós. Esto es compatible con un control local de $\delta^{13}\text{C}$ de la salmuera.

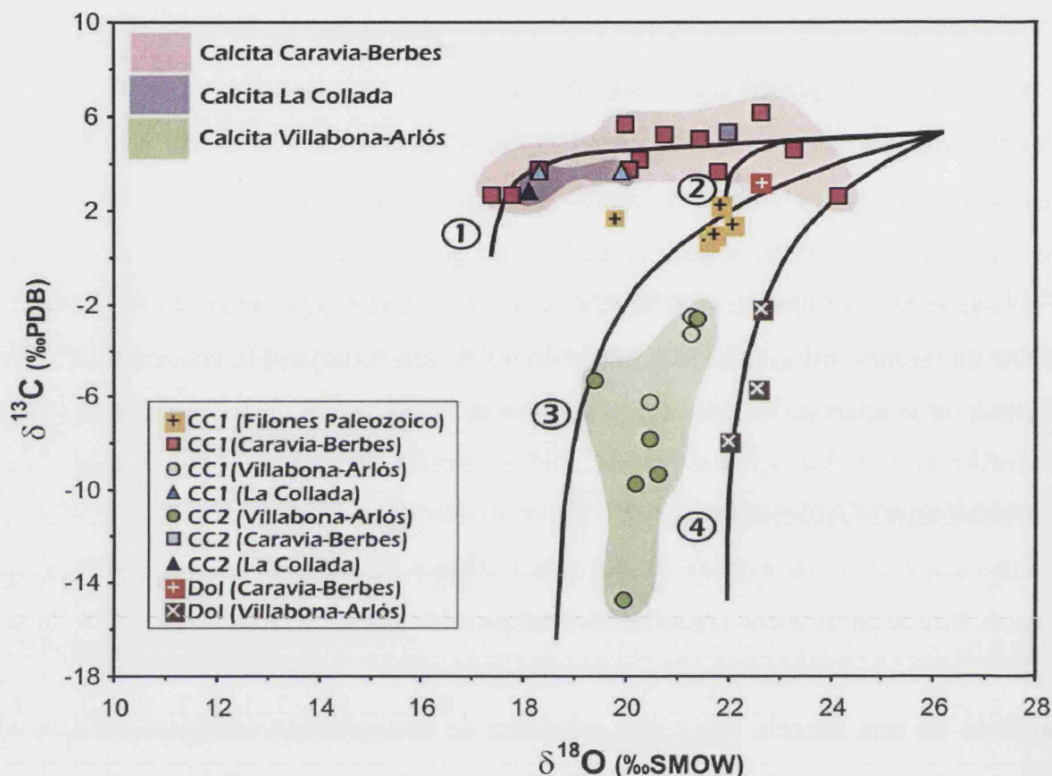


Fig 10.1 Composición isotópica de calcita y dolomita precipitada mediante mezcla de fluidos. Las curvas representan el intervalo de temperaturas entre los que se ha producido la precipitación de los carbonatos, asumiendo las condiciones explicadas en el texto. Línea (1): $T^a_{\text{salmuera}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^a_{\text{fl.superficial (Caravia-Berbes)}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Línea (2): $T^a_{\text{salmuera}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^a_{\text{fl.superficial (Caravia-Berbes)}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Línea (3): $T^a_{\text{salmuera}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^a_{\text{fl.superficial (Villabona-Arlós)}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Línea (4): $T^a_{\text{salmuera}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^a_{\text{fl.superficial (Villabona-Arlós)}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Debido a su reducido tamaño, no se han podido obtener datos fiables de temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas en dolomita (*saddle*) y por lo tanto la composición isotópica del fluido no ha podido ser calculada. Sin embargo, como la dolomita precipitó con posterioridad a la calcita y suponiendo que el sistema hidrotermal evolucionó hacia temperaturas más bajas, los valores altos de $\delta^{18}\text{O}$ (+22 a +22.7 ‰) que presenta la dolomita, podrían explicarse por un intercambio isotópico a

temperaturas bajas de calcita con aguas meteóricas durante los últimos estadios de la mineralización. La composición isotópica de carbono de la dolomita (*saddle*) está controlada por los carbonatos a partir de los cuales se ha formado, por lo que la dolomita presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ muy similares a las calcitas presentes en cada uno de los yacimientos (Tabla 9).

10.3.2. Cuarzo

Los resultados de la $\delta^{18}\text{O}$ del cuarzo reflejan dos grupos de valores (Fig 8.2). El primer grupo corresponde a la generación principal de cuarzo (Q2) y presenta valores mayoritariamente entre +19.3 a +22.4 ‰; el segundo grupo lo constituye una generación de cuarzo más tardía (Q3: que contienen inclusiones con hidrocarburos) con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre +23 y +23.5 ‰. Asumiendo una temperatura de formación de 120 °C para Q2, obtenida mediante microtermometría (Tabla 2), los valores de la $\delta^{18}\text{O}$ calculados para el fluido (mediante la ecuación de Clayton et al., 1972) oscilan entre +0.8 y +4.0 ‰ (Tabla 10), valores ligeramente más bajos que los obtenidos durante la formación de calcita, pero coherentes con la mezcla entre una salmuera y aguas superficiales, como en la precipitación de carbonatos. Los datos microtermométricos de las inclusiones con hidrocarburos en el cuarzo tardío (Q3) indican temperaturas similares de formación (Arcos y Tornos, 1997). A dichas temperaturas los valores calculados de la $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio isotópico con cuarzo (Q3) varían entre +4.6 y +5 ‰, valores isotópicamente más pesados que la $\delta^{18}\text{O}$ de los fluidos implicados en la precipitación de Q2 y, que probablemente, la preservan de fluidos que han interactuado con carbonatos en los últimos estadios del sistema hidrotermal. Los hidrocarburos atrapados en el cuarzo tardío (Q3) contrastan con la presencia común de bitúmenes sólidos en los depósitos. A falta de estudios más detallados pensamos que los hidrocarburos líquidos podrían ser el resultado de la destilación de materia orgánica durante la interacción de la misma con fluidos a elevadas temperaturas, lo que generaría un residuo sólido (bitúmen) y una fase líquida (hidrocarburos) que quedarían atrapados en cuarzo después de su movilización.

10.3.3. Elementos de las Tierras Raras

El contenido en REE obtenido en las fluoritas de Asturias es, en general, bajo, aunque en el distrito de Villabona-Arlós, las concentraciones son algo mayores (de 4.3 a 11.6 ppm) en comparación con las mineralizaciones más occidentales (de 0.1 a 2.2 en Caravia-Berbes y La Collada; Tabla 5). El patrón de REE con forma convexa muy curvada que muestran las fluoritas, contrasta con la distribución, casi plana, del contenido en REE presente en las traquiandesitas interestratificadas con las rocas de la cobertera Permotriásica. Este patrón de REE que presentan las rocas volcánicas podría ser el resultado del lavado de las mismas, tanto, por fluidos hidrotermales, como por fluidos meteóricos. Por lo tanto, las diferencias con respecto a los patrones de REE de fluoritas no excluirían las rocas volcánicas como fuente de flúor. Según Schwinn and Markl (2005), la concentración total de REE en fluidos hidrotermales, viene controlada por la composición química del fluido y particularmente por el pH (aumentando la [REE] al disminuir el pH). Como ya se ha indicado anteriormente, exceptuando el contenido en C orgánico, no existen cambios significativos en la concentración de solutos mayoritarios de los fluidos, por lo que, debe ser el pH el que controle las diferencias de REE. El fluido que transportó las REE estaría relacionado con un pH más elevado en Caravia-Berbes, donde las rocas del basamento están constituidas por carbonatos de edad Carbonífera, que en Villabona-Arlós, donde el basamento está constituido por rocas de edad Devónica y Carbonífera, como pizarras, areniscas y arcillas.

La distribución general de las REE en las fluoritas analizadas, refleja un ligero empobrecimiento en las LREE. Según Bau and Dulski (1995) el fraccionamiento de REE durante la migración de los fluidos puede ser debido a la adsorción de REE sobre la superficie de los minerales o, a la formación de complejos en solución. Durante la migración de un fluido, donde la adsorción predomina, se generan patrones enriquecidos en LREE, mientras que con la formación de complejos de REE se generan patrones empobrecidos en LREE. Los HREE son más efectivos a la hora de formar complejos con iones F^- que los LREE (Wood, 1990 a,b; Haas et al., 1995). La relación La/Lu, que es la medida del fraccionamiento de REE es < 1 en las fluoritas, disminuyendo desde el distrito de Caravia-Berbes hasta Villabona-Arlós, lo que sugiere un importante proceso de formación de complejos de HREE con F^- (Bau, 1991). Ya que la formación de dichos

complejos es compatible con la presencia de salmueras enriquecidas en Ca en las mineralizaciones, la formación de los mismos durante la migración de los fluidos mineralizadores podría ser una posible explicación para la distribución de los patrones de REE que presentan las fluoritas. Por lo tanto, esta formación de complejos pudo haber sido más importante en Villabona-Arlós, donde los fluidos alcanzaron el lugar de mineralización después de recorrer distancias más largas respecto a Caravia-Berbes.

Sin embargo, la variación en LREE podría explicarse también como el resultado de un proceso de mezcla que implicaría un fluido hidrotermal empobrecido en REE y un fluido enriquecido en LREE con un contenido muy similar al que presentan la mayoría de las rocas de la corteza. De este modo, el sistema hidrotermal presente en Villabona estaría dominado por un fluido enriquecido en REE que habría interactuado con las rocas siliciclásticas del basamento o con rocas de la cobertera Permotriásica, mientras que en Caravia-Berbes y La Collada el fluido dominante estaría empobrecido en REE que habría interactuado con carbonatos. Este proceso de mezcla se apoya en los resultados de inclusiones fluidas, crush-leach e isótopos estables y radiogénicos obtenidos y ha sido discutido ampliamente en capítulos anteriores.

Otra característica general de los REE en las fluoritas analizadas es la ausencia de anomalías de Eu significativas, ya sean positivas o negativas, y la presencia de anomalías positivas de Ce en las muestras de Caravia-Berbes. La ausencia de anomalías de Eu suele indicar temperaturas menores de 250°C en los fluidos hidrotermales (Bau and Möller, 1992), lo que concuerda con los datos de inclusiones fluidas que indicaban unas temperaturas de formación no superiores a 170°C.

La anomalía positiva de Ce podría ser explicada mediante dos procesos: 1) reducción de Ce (IV) a Ce (III) en el lugar de formación de los depósitos, lo que incrementaría el contenido en Ce del fluido disponible para incorporarse a la fluorita y 2) enriquecimiento en Ce (III) del fluido, previo a la precipitación de fluorita (anomalía inherente en el fluido). En cualquier caso, la anomalía positiva de Ce en fluoritas del distrito de Caravia-Berbes sugiere un ambiente reductor respecto al par redox Ce (IV)/Ce (III) durante la precipitación de fluorita. Las diferencias respecto a los REE existentes entre las fluoritas de Villabona-Arlós y Caravia-Berbes y La Collada, sugieren que los patrones de REE y las anomalías de Ce podrían utilizarse como

trazadores de la fuente de REE. El Ce presente en rocas ígneas y materiales siliciclásticos, es generalmente Ce (III). Los carbonatos marinos, normalmente, presentan anomalías negativas de Ce y bajo contenido en REE. El Ce presente en rocas ígneas y sedimentos siliciclásticos es generalmente Ce (III) y la concentración de REE en rocas aluminio-silicatadas es, normalmente, varios órdenes de magnitud superior a la de los carbonatos marinos (Parekh et al., 1977). Por lo tanto, y como se argumenta anteriormente, la diferencia en el contenido de REE entre Villabona-Arlós y Carabia-Berbes y La Collada se debería a la interacción de los fluidos con diferentes litologías, siliciclásticas y carbonáticas, respectivamente. Sin embargo, en Caravia-Berbes la fluorita refleja una anomalía positiva de Ce, contrariamente a lo que cabría esperar si los carbonatos constituyeran la principal fuente de REE en los fluidos. Posiblemente otros procesos incrementaron el contenido en Ce (III) en los fluidos durante la formación de fluorita. Las elevadas temperaturas de los fluidos hidrotermales, junto con condiciones más reductoras (presencia de bitúmenes e inclusiones con hidrocarburos en fluorita) durante la formación de fluorita en Caravia-Berbes pudo haber aumentado el contenido de Ce (III) en los fluidos.

La relación Tb/Ca frente a Tb/La puede utilizarse a la hora de discriminar las mineralizaciones de fluorita según sus afinidades sedimentarias, hidrotermales y pegmatíticas (Möller et al., 1976) aunque la interpretación de dicho diagrama ha sido posteriormente cuestionada (Gagnon et al., 2003). En diagramas Tb/Ca frente Tb/La, Möller et al., (1976) interpretó tendencias de cristalización y removilización como resultado de una progresiva incorporación de REE en la fluorita durante el proceso de precipitación. En este trabajo se han clasificado las composiciones de las fluoritas en función de los campos y las tendencias definidas por Möller et al., (1976) utilizando una abundancia estequiométrica constante de Ca de una fluorita ideal. En el diagrama Tb/Ca frente Tb/La (Fig 10.2) las muestras se sitúan dentro del campo denominado sedimentario, como la mayoría de los depósitos de tipo MVT, sugiriendo una disolución y asimilación de calcio procedente rocas carbonatadas de las soluciones responsables de la mineralización (Möller et al., 1976).

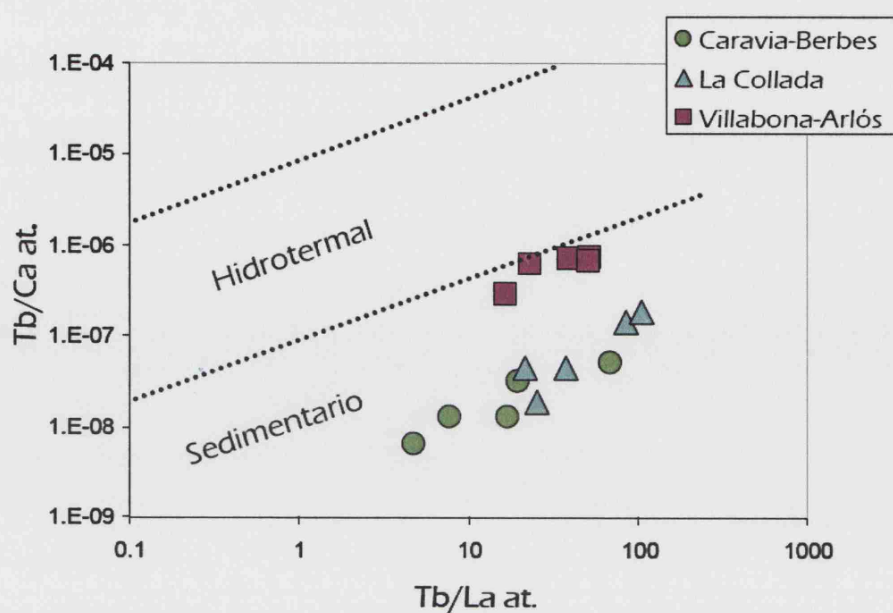


Fig 10.2 Representación logarítmica de las relaciones Tb/Ca vs. Tb/La en fluoritas de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós.

10.4 EDAD Y EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS EN LA CUENCA

El diagrama de correlación Sm-Nd (Fig 7.1) muestra los datos isotópicos para las muestras de fluorita analizadas pertenecientes al distrito de Villabona-Arlós, mediante los cuales se ha obtenido una isocrona que corresponde a una edad de 185 ± 28 Ma. Considerando el rango de error, esta edad de formación comprende un periodo de tiempo desde el Triásico Superior hasta el Jurásico Superior, edad ligeramente superior a las edades calculadas mediante Sm-Nd en otras mineralizaciones de fluorita de la Península Ibérica, como los filones de fluorita-barita (Pb-Zn) de la Sierra del Guadarrama, en el Sistema Central (145 ± 18 ; Galindo et al., 1994) o las mineralizaciones fluorita-barita del filón Rigrós, en la Cordillera Costero-Catalana (136 ± 32 ; Piquè et al., 2006). También, se han registrado edades muy similares en algunas mineralizaciones de fluorita en el Macizo Central francés (Ej: Chaillac basin: 201-204 Ma; Sizaret et al. 2004). En general, los movimientos de fluidos y las mineralizaciones de fluorita de Asturias parecen estar relacionadas con eventos de *pre-rift* o *sin-rift* durante el Jurásico.

No hay registrada ninguna actividad ígnea en la zona desde el Pérmico por lo que cualquier origen ígneo para los fluidos es poco probable. Además, el rango de la

composición isotópica inicial de Nd (ϵNd) de las muestras de fluorita de Villabona-Arlós, de -9.8 a -9.3, corresponde a fluidos equilibrados con rocas sedimentarias. Bau et al., (2003) presenta valores de ϵNd en calizas de edad Carbonífera en el norte de los Peninos (Inglaterra) entre -8.9 y -9.4, muy parecidos a los de las fluoritas de Villabona-Arlós. Por lo tanto los valores de ϵNd apoyarían un origen cortical para los fluidos, lo que concuerda con los datos de inclusiones fluidas, isótopos estables, isótopos de Sr y los datos de He.

La concentración de He en la atmósfera es muy baja, ya que es un elemento muy ligero que tiende a escapar hacia zonas más superiores de la misma. La solubilidad del He, en comparación con el resto de gases nobles más pesados, es también baja en los fluidos. Como consecuencia de esto, no es probable que el He procedente de la atmósfera afecte a las concentraciones y a las composiciones isotópicas de los fluidos corticales (Marty et al. 1989; Stuart et al. 1994). Por lo tanto, el He en soluciones mineralizadoras solo se puede obtener de dos fuentes, el manto o la corteza.

La producción de ^3He está dominada por la reacción $^6\text{Li} (n, \alpha) \rightarrow ^3\text{H} () \rightarrow ^3\text{He}$ (Mamyrin and Tolstikhin, 1984; Morrison and Pine, 1955). Ya que no existen evidencias de fases con Li en la zona estudiada, el contenido en He debería tener la misma relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ que la de la corteza (0.01 - 0.05 Ra). Los datos de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ obtenidos de los sulfuros y fluoritas de los distritos asturianos presentan valores extremos entre 0.002 y 0.114 Ra, con un valor modal de 0.019 Ra (Tabla 13). Estos datos se aproximan a los valores del He (radiogénico) generado en la corteza, por lo que queda excluida cualquier implicación mantélica en el origen del He presente los fluidos relacionados con la mineralización.

Como se ha concluido anteriormente, la precipitación de fluorita tuvo lugar cuando salmueras enriquecidas en metales (fluido B) se mezclaron con aguas superficiales (fluido A) presentes en las rocas Permotriásicas (brechas, carbonatos, areniscas y margas) que se encuentran discordantes sobre el basamento Paleozoico.

Aunque los yacimientos más importantes son los de tipo estratoligado, la mineralización de fluorita puede encontrarse también en forma de relleno de venas asociadas a fracturas. En algunos casos, estas fallas son de tipo lístrico y afectan al basamento Paleozoico (Ej: en Villabona-Arlós y Caravia-Berbes), por lo que probablemente

actuaron como conductos para estas salmueras, que ascendieron hasta niveles superficiales.

A escala regional, se puede observar un descenso en la temperatura de formación de la fluorita desde el Este al Oeste. Esta tendencia en la temperatura puede explicarse como una pérdida de calor del fluido de alta salinidad durante su migración E - O. Otra alternativa sería la existencia de dos celdas hidrotermales separadas que actuarían a diferentes profundidades y por lo tanto se equilibrarían a diferentes temperaturas. Según los modelos de génesis de yacimientos tipo MVT (Bethke, 1986; Leach and Rowan, 1986; Garven et al., 1993; Garven and Raffensperger, 1997) las salmueras sedimentarias podrían migrar desde su origen hasta el lugar de formación de la mineralización distancias del orden de cientos de kilómetros.

Como en realidad, no se han observado importantes diferencias en el contexto geológico o en la composición de los fluidos de las mineralizaciones estudiadas, sería razonable pensar que los fluidos de alta salinidad, enriquecidos en metales que participaron en la formación de la mineralización de fluorita en los tres distritos asturianos (tanto en las venas como en las capas estratoligadas), estuvieron asociados a un sistema hidrotermal que afectó a toda la cuenca Mesozoica y a las rocas del basamento Paleozoico. La disminución de Ba, Zn, Pb y Fe, en los fluidos desde los distritos orientales (Caravia-Berbes y La Collada) hacia el más oriental (Villabona-Arlós), podría deberse a una pérdida de metales, a lo largo del recorrido de los fluidos, posiblemente ocasionado por un descenso en la temperatura.

Presumiblemente, después de la precipitación de fluorita, los restos de salmuera de origen profundo (fluido B) pudieron migrar hacia ambientes más favorables (Ej: enriquecidos en H_2S) en los que precipitaron sulfuros de Pb y Zn. De hecho, existen importantes yacimientos de tipo MVT en carbonatos Carboníferos situados al E de la zona de estudio, como son las mineralizaciones de Zn de Áliva en la zona de los Picos de Europa, 30 Km al sureste del distrito de Caravia-Berbes. Según Gómez-Fernández et al. (2000), en Áliva, la precipitación de esfalerita tuvo lugar a temperaturas entre 150 y 190 °C y la de fluorita entre 80 y 130 °C, presentando los fluidos una salinidad aproximada de 15% eq. NaCl. A partir de aspectos geológicos, Gómez-Fernández et al. (2000) sugiere una edad pérmica para esta mineralización, pero ya que ésta no ha sido

contrastada mediante métodos radiométricos, no existen razones para descartar una edad posterior para estos depósitos.

10.5 ORIGEN DEL FLÚOR

La fuente de flúor está, aún, por establecer en la mayor parte de los yacimientos de fluorita registrados en el mundo. Algunos autores proponen que en las mineralizaciones de fluorita asociadas a reemplazamientos de carbonatos, como es un caso típico el distrito de Illinois-Kentucky (USA), el origen del flúor podría interpretarse en base a cierta cantidad de HF, presente en fluidos magmáticos, que sería asimilado por una salmuera sedimentaria (Plumlee et al., 1995). Esta hipótesis se sustenta en modelos previos sobre la génesis de fluorita (Van Alstine, 1976; Kesler, 1977). Sin embargo, y a diferencia de los yacimientos de Illinois-Kentucky, no se ha podido demostrar la relación entre actividad ígnea alcalina y mineralización de fluorita ni en Asturias, ni en otras zonas de Europa como la zona Sur de los Peninos (Inglaterra). A pesar de ello en el Norte de los Peninos se ha propuesto que las mineralizaciones de fluorita se emplazaron durante un periodo de esfuerzos distensivos desarrollado entre el Carbonífero y el Jurásico (Russell, 1978; Halliday et al., 1990) y, relacionado con los procesos extensionales de *rifting* de apertura del Atlántico que comienzan en el Pérmico. Es sabido que durante este periodo, los fluidos fueron capaces de penetrar a profundidades inusuales en las que volátiles magmáticos asociados a rocas alcalinas pudieron proporcionar F (Sawkins 1966; Russell, 1978; Halliday et al., 1990).

Como en los casos de los yacimientos anteriormente citados, no ha sido posible demostrar las hipótesis sobre el origen del flúor en las mineralizaciones de Asturias. García Iglesias y Loredó (1994) sugerían como posible fuente de flúor las rocas volcánicas (traquiandesitas) aflorantes en las proximidades de Viñón (Fig 3.2), es lo que sería el depocentro de la cuenca Permotriásica. El valor de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las traquiandesitas Permotriásicas, calculado a la edad de la mineralización (185 Ma) es 0.7079 (Tabla 8). Sin embargo, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de estas rocas no es determinante para establecerlas como potencial fuente de flúor.

Se ha realizado un balance de masas para calcular la cantidad de F que podría haber liberado la roca volcánica y, suponiendo un 100% de eficacia, se obtendría 120 -370 ppm de F (Green, 1982 y Perini et al., 2004). La cantidad necesaria para hacer precipitar 15 Mt de fluorita, que correspondería al mineral extraído hasta la fecha junto con las reservas estimadas en los tres distritos, sería, aproximadamente, de 21 a 7 km³ de roca, con un espesor de 40 m de andesitas (el afloramiento de mayor espesor en Viñón), con una superficie de 25 x 20 km² o, 6 x 3 km², respectivamente. Estas cifras son razonables dada la extensión de la superficie del afloramiento de las andesitas en la cuenca Mesozoica.

A partir de la posición de estas rocas volcánicas en la secuencia sedimentaria y su localización en el depocentro de la cuenca Pérmica, se puede interpretar que el flujo descendente de los fluidos debería haber estado concentrado en la zona en la que se encuentran estas rocas. Estas observaciones sugieren que el flujo ascendente de los fluidos podría haberse dirigido hacia el Este (Caravia-Berbes) y hacia el Oeste (La Collada y Villabona-Arlós). El hecho de que en Villabona-Arlós las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas sean más bajas comparadas con el resto de distritos, podría ser el resultado de una mayor distancia recorrida por los fluidos desde la zona de recarga principal, probablemente situada próxima a la zona de Viñón.

10.6 ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS CON OTROS YACIMIENTOS DE F-Ba SEMEJANTES

Las mineralizaciones de fluorita-barita de los distritos asturianos presentan numerosas analogías y son comparables con otros yacimientos del mismo tipo en otras zonas de Europa, como los Peninos (Inglaterra) y el Macizo Central Francés, y también con las mineralizaciones de fluorita del distrito de Illinois-Kentucky (USA).

Todos estos distritos con mineralizaciones de fluorita son el resultado de una migración a escala de cuenca de salmueras. Estos fluidos pueden viajar distancias de centenares de kilómetros desde su origen en la cuenca, hasta el lugar en el que se produce la precipitación del mineral (Bethke, 1986; Leach and Rowan 1986; Garven and Raffensperger, 1994). En el caso de los distritos de la parte sur de los Peninos, se sabe

que la migración tuvo lugar al final de Carbonífero y el Pérmico, durante los estadios finales de compresión varisca en el norte de Inglaterra (Anderton et al., 1979; Pant et al., 1988).

Tanto las mineralizaciones de Rosignol en el Macizo Central Francés (Sizaret et al., 2004), como las de la parte sur de los Peninos (Kendrick et al., 2002; Bau et al., 2003) presentan características comunes a las mineralizaciones de Asturias, tales como la disposición de la mineralización, paragénesis (fluorita, barita, calcita, cuarzo, piritita, esfalerita, galena, etc.), edad, temperaturas de formación bajas (70 – 170 °C), salinidad (10 y 30% eq. NaCl), inclusiones con hidrocarburos, contenido en REE, isótopos de Sr, isótopos de He. La mezcla de fluidos es el proceso de formación más plausible y más importante en este tipo de yacimientos (Plumlee et al., 1994).

La edad de formación, sin embargo, no es un factor común a todas estas mineralizaciones. Se ha intentado establecer comparaciones entre aquellos datos disponibles (Tabla 14), dando preferencia a determinaciones radiométricas realizadas mediante Sm-Nd, método utilizado en el caso de la fluorita de Asturias. Para comparar estas edades se han añadido otras mineralizaciones de fluorita en la Península Ibérica aunque su contexto geológico sea distinto, como son los filones intragraníticos de F-Ba del Sistema Central o de la Cordillera Costero-Catalana. En algunos casos, Rosignol o Derbyshire, los autores no indican el método utilizado en la datación o ésta se ha realizado en otros minerales distintos a la fluorita.

La edad de formación de las mineralizaciones de fluorita asturianas (185 ± 28), Jurásico, es algo más antigua que la de otros yacimientos de fluorita de la Península Ibérica como los filones de fluorita-barita (Pb-Zn) de la Sierra del Guadarrama, en el Sistema Central (145 ± 18 ; Galindo et al., 1994) o las mineralizaciones fluorita-barita del filón Rigós, en la Cordillera Costero-Catalana (136 ± 32 ; Piquè et al., 2006). También se han registrado edades similares en algunas mineralizaciones de fluorita en el resto de Europa (Tabla 14) como el Rosignol en el Macizo Central francés (Sizaret et al. 2004), así como en la zona sur de los Peninos ingleses (Worley and Ford, 1977; Ineson and Ford, 1987). En Estados Unidos, los depósitos de fluorita más importantes en el distrito de Illinois-Kentucky, se formaron entre el final del Pérmico y el Jurásico Superior (Chesley et al.

1994; Symons, 1994; Brannon et al., 1997). En general, se puede observar como la mayoría de las mineralizaciones de fluorita asociadas a yacimientos de tipo MVT tuvieron lugar en un periodo de tiempo entre el final del Pérmico y el Jurásico Medio. Hay que mencionar algunas excepciones como las fluoritas de Durtfort en el SO del macizo Central Francés que registra una edad del Cretácico Sup. – Eoceno, que se han interpretado como eventos hidrotermales menores tardíos en esta región (Aubague et al., 1977).

El período de tiempo comprendido entre los últimos estadios del Pérmico y el Triásico Inferior marca el inicio de la rotura del supercontinente *Pangea* (Ziegler 1992). En el Jurásico Inferior (Fig 10.3), la aceleración en la apertura del Golfo de México – Océano Central Atlántico (Ziegler 1992) genera el desarrollo de dos grandes zonas divergentes, Gondwana y Laurasia, y una extensión continental durante el Mesozoico y que estuvo acompañada de un magmatismo generalizado y un importante flujo de calor (Anderson 1982). Este periodo de tiempo es de gran importancia en la formación de mineralizaciones hidrotermales en Europa, especialmente de fluorita y barita (Joseph et al., 1973; Mitchell and Halliday, 1976; Baubron et al., 1980; Marcoux et al., 1990).

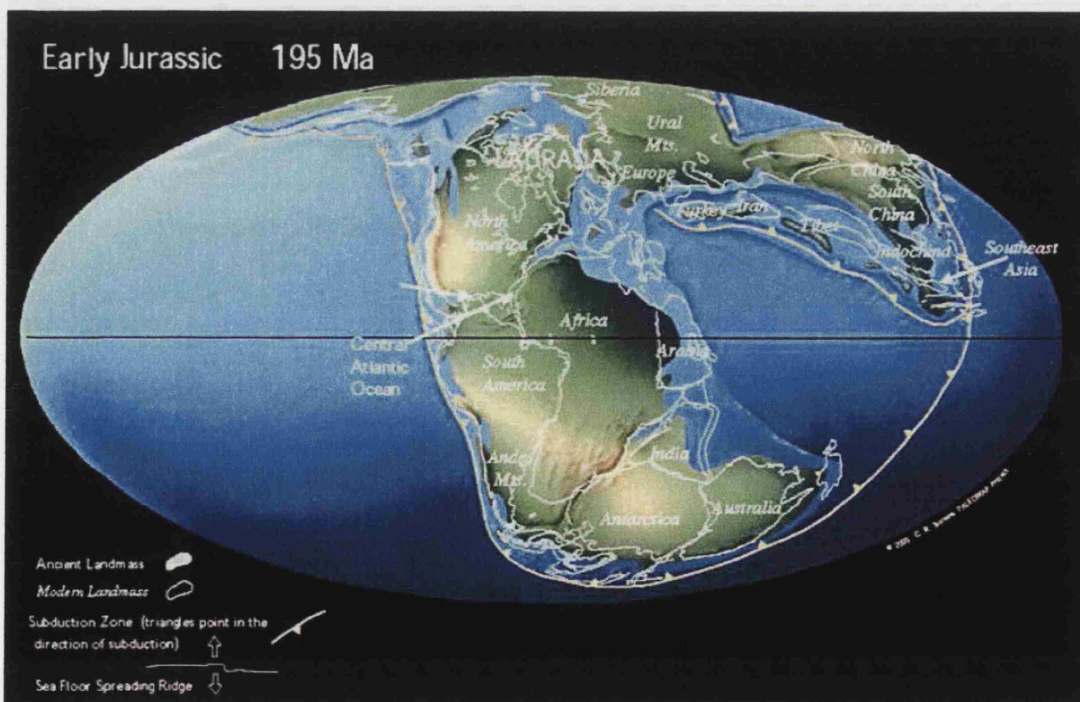


Fig 10.3. Reconstrucción paleogeográfica de los continentes durante el Jurásico Inferior (Scotese, 2000).

Localización	Mineralización	Método de datación / mineral	Edad	Referencia
Villabona-Arlós (Asturias)	Filones y capas (Cobertera mesozoica) Filones basamento Carbonífero. MVT (F-Ba)	Sm-Nd / fluorita	185 ± 28 Ma Jurásico Inf.- Med.	Este trabajo
Sistema Central Español	Filones en granitos	Sm-Nd / fluorita	145 ± 18 Ma Jurásico Sup.	Galindo et al. (1994)
Cordillera Costero Catalana (Rigrós)	Filones en granitos	Sm-Nd / fluorita	136 ± 32 Ma Cretácico Inf.	Piqué et al. (2006)
Rosignol (Macizo central Francés, NO)	Filones y capas (Cobertera mesozoica) Filones en basamento Ordovícico. MVT (F-Ba)	–	201-204 Ma Jurásico Inf.	Sizaret et al. (2004)
Montroc (Macizo Central Francés, SO)	Filones en basamento Cambro - Ordovícico MVT (F-Ba)	Sm-Nd / fluorita	111 ± 13 Ma Cretácico Inf.	Munoz et al. (2005)
Durfort (Macizo Central Francés, SE)	Filones en basamento Cambro - Ordovícico MVT (F-Ba)	Sm-Nd / fluorita	78 ± 25 Ma Cretácico Sup.	Leach et al. (2001)
Derbyshire, Peninos Sur (Inglaterra)	Filones basamento Carbonífero. MVT (F-Ba)	–	Jurásico Inferior	Worley and Ford, 1977; Ineson and Ford, 1982
Illinois-Kentucky (USA)	Filones basamento Devónico y reemplazamientos. MVT (F-Ba)	Sm-Nd / fluorita	277 ± 16 Ma Pérmico	Chesley et al. (1994)

Tabla 14. Resumen comparativo de edades obtenidas de las principales mineralizaciones F-Ba

La era Mesozoica y especialmente el Lías fue, en Europa y en el Norte de África, un periodo de rotura de las plataformas de Pangea, *rifting* continental y formación de subsidencia de cuencas (Fig 10.3). Esto provocaría una serie de efectos generalizados en las rocas como, migración de fluidos, dolomitizaciones y numerosas mineralizaciones de fluorita – barita (Mitchell and Halliday, 1976; Lancelot et al., 1995; Schneider et al., 1999). Aunque la mayoría de los yacimientos de tipo MVT se forman durante eventos de compresión cortical, el factor de control tectónico más importante a escala de distrito o yacimiento, son las fallas normales y las fracturas y zonas de dilatación asociadas (Bradley and Leach, 1993).

Todos los yacimientos de F-Ba dentro de la tipología de MVT comparados en este apartado, incluidos los asturianos, cumplen las condiciones geológicas, tectónicas y geoquímicas que controlan este tipo de mineralizaciones (Leach et al., 2001) como son: (1) la presencia de secuencias de plataforma carbonatada, (2) flujos de calor (bien sea por simple profundización de los fluidos o por fuentes de calor adicionales), (3) la existencia de una fuente de metales (rocas de la corteza) y de azufre (originalmente en el agua marina) que se obtiene de aguas connatas o de sulfatos de origen sedimentario (Leach and Sangster, 1993), (4) la presencia de salmueras (debido a la baja temperatura de estos yacimientos necesita de una elevada salinidad que permita al fluido transportar los metales en solución), (5) migración de fluidos (ocasionada por el flujo de calor o por energía mecánica producto de esfuerzos tectónicos) y (6) concentración de fluidos (necesaria para la precipitación de la mineralización).

11. MODELO GENÉTICO

En base a todas las consideraciones previamente expuestas en este trabajo, se ha realizado un modelo genético conceptual, ilustrado con un bloque diagrama esquemático (Fig 11.1) que permita explicar la localización de las mineralizaciones y pueda proporcionar indicaciones para la exploración.

La edad de formación obtenida en fluorita (185 ± 28 Ma) sitúa a la mineralización entre el Triásico Superior y el Jurásico Superior. Anterior a estos periodos, tras el levantamiento de la cadena montañosa Varisca durante el Carbonífero, Asturias quedó integrada en un dominio continental, que cambió durante el Mesozoico, cuando el mar volvió a cubrir amplias zonas del territorio. Durante el Permotriás, el territorio Asturiano probablemente permaneció emergido en su mayor parte y sometido a una intensa erosión, aportando gran cantidad de materiales que se sedimentaron en las cuencas vecinas. Al comienzo de esta etapa acontecieron importantes episodios volcánicos, y al final de la misma, se formaron lagunas salobres en las que se depositaron evaporitas, especialmente yesos. Al inicio del Jurásico (Lías), el antiguo relieve de la Cadena Varisca, habría desaparecido por completo debido a la erosión y al relleno sedimentario de las zonas deprimidas. A su vez, el mar situado hacia el noreste, comenzó a inundar la región, generando grandes espesores de sedimentos marinos con alternancia de calizas y margas, que fueron roca madre de petróleo. En el Jurásico Medio y Superior la actividad de diversas fallas dentro de un régimen distensivo generó la elevación y emersión de algunas zonas de la región (Villaviciosa, Ribadesella, Colunga) y el establecimiento de una línea de costa baja, con orientación NO-SE.

Las mineralizaciones de fluorita se encuentran encajadas en materiales Permotriásicos y están asociadas a los bordes de cuenca Jurásica que se extienden en dirección E-O y relacionadas con fallas distensivas normalmente con dirección NO-SE. Como se ha descrito a lo largo de este trabajo, las mineralizaciones de fluorita de Asturias se presentan con morfologías de capas y mantos (estratoligados), o bien en forma de filones. Los yacimientos estratoligados están relacionados espacialmente con la discordancia entre basamento Paleozoico y cobertera Permotriásica, ligados a estratos subhorizontales de materiales compuestos por brechas y conglomerados,

principalmente. No existe mineralización de fluorita asociada a los materiales Jurásicos. Durante este periodo, en la región asturiana se estableció una plataforma marina y los materiales del Permotrias y, posiblemente, del Lías se encontraban cubiertos por una gran capa de agua marina. Esta capa de agua se iría infiltrando hacia los materiales del Lías y Triásicos y pudo constituir un freno para la mineralización hacia materiales más superficiales (jurásicos).

La migración de salmueras a escala de cuenca durante el Jurásico a través de las rocas del basamento, hizo que estos fluidos fueran lavando estos materiales y enriqueciéndose en metales y Ca. Estas salmueras pudieron viajar decenas de kilómetros desde su origen en la cuenca hasta el lugar de precipitación y a lo largo de su recorrido fueron profundizando y equilibrando su temperatura con la de las rocas a esa profundidad, de acuerdo con el gradiente geotérmico de la zona, hasta más de 250 °C. La asociación de la mineralización con fracturas indica que estas fallas, en muchos casos, de tipo listrico que afectan al basamento Paleozoico, actuaron probablemente de conducto para que estas salmueras ascendieran hacia niveles superiores donde se produciría la mezcla con fluidos superficiales, aguas marinas jurásicas, más o menos evolucionadas y evaporadas, que impregnaban los materiales Permotriásicos y Jurásicos. La profundidad máxima de infiltración de las aguas superficiales sería menor de 1 km, que es la profundidad máxima de la cuenca, teniendo en cuenta el espesor de dichos materiales. Por lo tanto, la mineralización se produjo como máximo a esa profundidad.

Durante el periodo comprendido entre el Triásico Superior y Jurásico Superior, el registro estratigráfico indica que los distritos de Caravia-Berbes y Villabona-Arlós se situaban en los márgenes oriental y occidental (respectivamente) de la cuenca Permotriásica-Jurásica, y el distrito de La Collada se encontraba muy cercano al límite sur-central de la misma. Además, Caravia-Berbes se encontraría muy cerca del depocentro de la cuenca Pérmica (zona de Viñón, Fig. 3.2). Por lo tanto, aunque los gradientes de temperatura y de contenido en metales en los fluidos varíe gradualmente desde el margen Este hacia el Oeste, parece poco probable que un único sistema hidrotermal se moviera en esta dirección dentro de la cuenca, ya que no hay evidencia de posibles fuerzas que generaran este desplazamiento. Por otro lado, las diferencias existentes a escala de distrito podrían deberse a la existencia de dos celdas separadas y simultáneas (fracturas abiertas – fallas activas) que actuaran como conductos de

circulación hidrotermal (Fig. 11.1). De esta manera, y a través de las fallas más importantes presentes en los márgenes de la cuenca, los fluidos alcanzarían diferentes profundidades y diferentes temperaturas, pero mantendrían una composición similar.

Las reconstrucciones de cuenca durante el Jurásico sugieren que la distribución del fluido superficial debió ser homogénea, puesto que las litologías Triásicas y Jurásicas son parecidas y no están compartimentadas. Por lo tanto, sería el fluido que ha circulado en profundidad el que haya configurado las particularidades existentes en cada distrito al atravesar materiales Paleozoicos distintos.

Los fluidos descendentes se habrían concentrado en la zona de las rocas volcánicas (traquiandesitas, posible fuente de flúor), en el depocentro de la cuenca Pérmica. Los fluidos ascendentes se habrían dirigido hacia el Este (Caravia-Berbes) y hacia el Oeste (La Collada y Villabona-Arlós). De esta forma, los fluidos habrían recorrido una distancia mayor hasta alcanzar la zona de Villabona-Arlós, lo que quedaría reflejado en las menores temperaturas de homogeneización en relación con el resto de distritos.

La circulación de fluidos a través de las rocas del basamento es un proceso frecuente y relacionado con las mineralizaciones de fluorita-barita-metales los yacimientos de tipo MVT (Gleeson et al., 2001; Stoffell et al., 2004; Piqué et al., 2008). Los fluidos de alta salinidad reconocidos en las mineralizaciones Asturianas evolucionaron a partir de procesos de interacción con las rocas del basamento Paleozoico y las series Permotriásicas que atravesaron a lo largo de su recorrido. Esta interacción generó una pérdida de Na y la adquisición de otros cationes (Ca, K, Mg, Ba, etc.). Una vez que los fluidos adquirieron su salinidad, serían capaces de transportar en solución cantidades significativas de metales y dar lugar, posteriormente, a mineralizaciones en niveles estratigráficos superiores (Shelton et al., 1995).

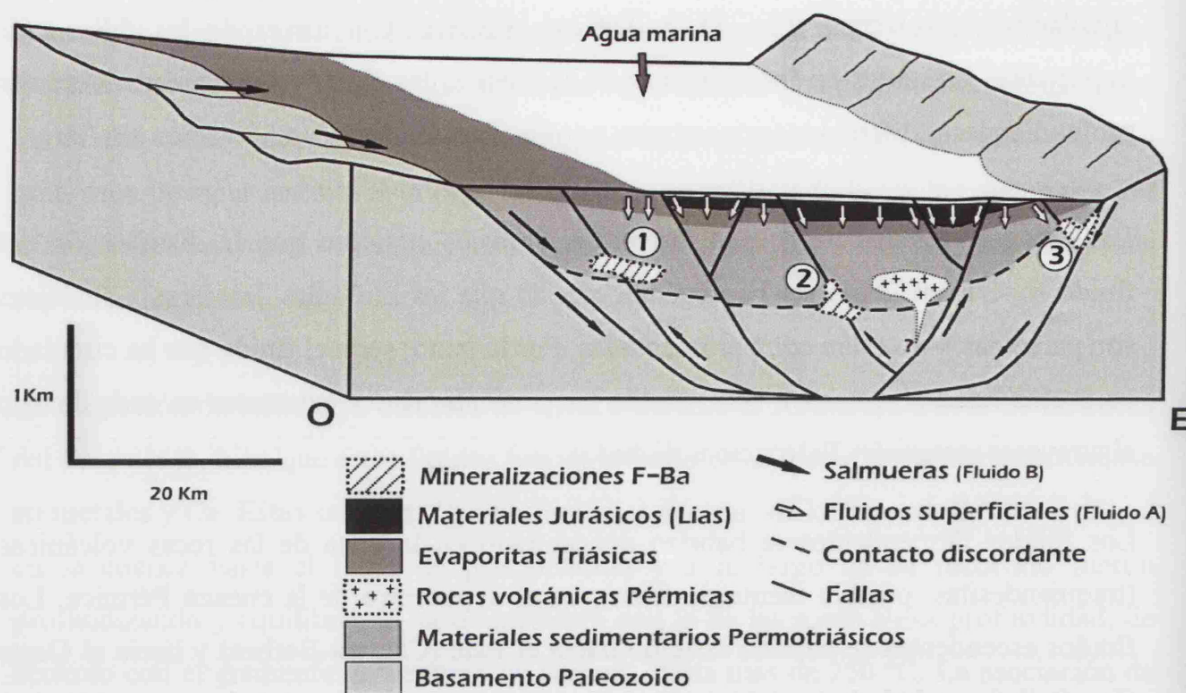


Fig. 11.1. Bloque diagrama idealizado en el que representa la situación de las mineralizaciones de fluorita durante el Jurásico relacionadas con los sistemas de fracturas. Se muestra la hipotética trayectoria de los fluidos hidrotermales. (1) Villabona-Arlós, (2) La Collada y (3) Caravia-Berbes.

El movimiento de los fluidos y la mineralización parecen estar relacionados con eventos de *rifting* ocurridos durante el periodo Jurásico, que reactivarían fallas normales y favorecerían el movimiento de fluidos (Fig. 11.1). Este modelo, es coherente también con el contexto geodinámico de otras mineralizaciones de fluorita presentes en Europa como en la zona Norte de los Peninos, donde las mineralizaciones se generaron durante las extensión del Pérmico (Cann and Banks, 2001; Bouch et al., 2006) o las mineralizaciones de Chaillac (Rossignol, Macizo Central Francés), que se encuentran asociadas a una actividad hidrotermal dispersa y relacionada con eventos de *rifting* durante la apertura del Océano Atlántico, entre los periodos Jurásico Inferior y Cretácico Superior (Sizaret., et al., 2004).

PARTE IV: CONCLUSIONES

12. CONCLUSIONES

Las principales mineralizaciones de F-Ba de Asturias Oriental se localizan en tres distritos de E a O, Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós. Son depósitos con morfologías en capas - mantos asociados a areniscas, margas y carbonatos de la cobertera Permotriasica. También se encuentran en forma de filones, asociados a fracturas tanto en calizas del zócalo Paleozoico como en la cobertera Permotriásica. Se trata de yacimientos F-Ba de tipología Mississippi Valley (MVT), constituidos por fluorita (incolora, violeta, azulada y amarilla), barita, calcita, dolomita, cuarzo y pocos sulfuros (pirita, marcasita, galena, esfalerita y calcopirita).

Después de caracterizar desde un punto de vista mineralógico, petrológico y geoquímico las mineralizaciones, las principales conclusiones alcanzadas en este trabajo se pueden resumir en cuatro apartados: condiciones de transporte y precipitación de la mineralización, causas de precipitación de sulfuros y barita, origen de los fluidos, edad y evolución de los fluidos en la cuenca.

12.1 CONDICIONES DE TRANSPORTE Y PRECIPITACIÓN DE LA MINERALIZACIÓN

1) En las mineralizaciones de fluorita de Asturias se han identificado, asociados a los minerales principales de la paragénesis (fluorita, calcita, cuarzo y barita), dos, o probablemente, tres fluidos principales: Un fluido A ($H_2O-NaCl$) que presenta una Th de 80 a 170 °C, con salinidades entre 0 - 8 % eq. NaCl y, un fluido B ($H_2O-NaCl-CaCl_2$) con una Th entre 80 y 160 °C y salinidades entre 8.4 y 26.8 % eq. NaCl (8 - 16 % peso de NaCl y 0.4 - 14 % $CaCl_2$). Posiblemente un tercer fluido meteórico tuvo que diluir los fluidos anteriores.

2) Se han identificado también en dichos minerales una serie de inclusiones fluidas (B1) que presentan salinidades y temperaturas de homogeneización intermedias, lo que refleja una mezcla de fluidos de diferente composición.

3) Los valores de las relaciones Cl/Br_{molar} (A: 100 - 700; B: 700 - 13000) y Na/Br_{molar} (A: 20 - 700; B: 700 - 11000) en fluorita, calcita, barita y cuarzo corroboran una mezcla entre dos soluciones distintas: una, derivada de la evaporación de agua marina, que sería

el componente mayoritario de la mezcla y otra, correspondiente a una salmuera que habría disuelto evaporitas. Esta salmuera, en su interacción con rocas del basamento, sufrió una pérdida de Na y enriquecimiento en Ca. Las salinidades obtenidas, inferiores a lo esperado para fluidos derivados de los procesos descritos, indican la intervención de un tercer fluido, con una salinidad aún menor, posiblemente de origen meteórico que habría provocado dilución de fluidos, quizás antes de la mezcla.

4) La fluorita presenta un rango variable de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en Caravia-Berbes (0.7080 - 0.7096) y en La Collada (0.7088 - 0.7105), y mucho más homogéneo en Villabona-Arlós (0.7082 - 0.7088). Esta variabilidad se ha interpretado como el resultado de una mezcla en diferentes proporciones de un fluido procedente de una fuente poco radiogénica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7080$), compatible con agua marina o calizas de edad Triásica-Jurásica, y otro fluido de una fuente más radiogénica (> 0.7105), relacionada con rocas aluminosilicatadas presentes en la cobertera Triásica y en el basamento Paleozoico. El fluido más radiogénico predominaría en Caravia-Berbes y La Collada, mientras que los valores más bajos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en Villabona-Arlós indican que el fluido de fuente menos radiogénica era predominante.

5) La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenida en calcita y barita tanto en Caravia-Berbes como en Villabona-Arlós es muy similar a la que presentan las muestras de fluorita, lo que sugiere que las condiciones de precipitación (las proporciones de la mezcla y el origen de los fluidos) en estas zonas no sufrió cambios importantes durante las diferentes fases de la mineralización.

6) La concentración de metales en inclusiones fluidas en fluorita analizada mediante LA-ICP-MS, muestra diferencias entre los dos fluidos principales A y B. Los resultados procedentes de las inclusiones de tipo A (baja salinidad) reflejan, en la mayoría de los casos, concentraciones mayores de Pb (25 - 150 ppm), Zn (75 - 230 ppm), Fe (170 - 380 ppm) y Ba (100 - 310 ppm), que las de tipo B (alta salinidad, enriquecido en CaCl_2), esto es, 90 - 170 ppm, 160 - 500 ppm, 370 - 1110 ppm, 325 - 480 ppm, respectivamente. En comparación con las salmueras sedimentarias actuales, el contenido en metales de los fluidos asturianos es ligeramente más elevado, y, en general, el fluido B parece estar, en algunos casos, ligeramente más enriquecido en

metales en algunos casos como el Pb y Zn. Se han descrito concentraciones similares en las inclusiones fluidas de los minerales del Viburnum Trend, Missouri, USA.

7) El contenido en metales, en inclusiones de tipo A, parece disminuir ligeramente de E a O, o lo que es lo mismo, desde el distrito de Caravia-Berbes y La Collada, Villabona-Arlós. Se observa un descenso en el contenido en metales en los fluidos de Este a Oeste, posiblemente generado por un descenso en la temperatura o debido a la mayor distancia recorrida por los fluidos desde el área fuente.

12.2 CAUSAS Y MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS Y BARITA

8) En Villabona-Arlós, los elevados valores de $\delta^{34}\text{S}$ en la barita (hasta +56.7 ‰) y los valores más bajos en los sulfuros (por debajo de -16.5 ‰) son compatibles con valores resultantes de un importante fraccionamiento isotópico durante procesos de reducción de sulfato (BSR).

9) La reducción de sulfato en Villabona-Arlós (T_h : 90°C) pudo estar relacionada con la actividad bacteriana en el lugar de formación de la mineralización, mientras que este proceso es improbable que tuviera lugar en Caravia-Berbes (T_h : 130 - 140 °C). En el escenario en el que tendría lugar la formación de mineralización, el sulfato disuelto en un fluido de origen superficial atrapado en los sedimentos, fue reducido gracias a la acción bacteriana y en presencia de materia orgánica, en un sistema cerrado.

10) La barita del distrito de Caravia-Berbes (BA1) presenta valores claramente más bajos y más homogéneos de $\delta^{34}\text{S}$ (+17.2 y +30.7‰). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ positivos de los sulfuros de la mayoría de los sulfuros de Caravia-Berbes y La Collada (entre +0.6 y +9.9 ‰) sugieren procesos de reducción de sulfato. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$, muestran una correlación lineal con una pendiente de 0.2, próxima a los valores presentados en procesos de sulfato-reducción bacteriana. Si estos procesos de reducción bacteriana tuvieron lugar, probablemente ocurrieron lejos de la zona de mineralización y/o con anterioridad al momento de formación de la misma.

11) En Caravia-Berbes (140 °C), los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (+3.0 y +6.0 ‰) sugieren la presencia de salmueras. En Villabona-Arlós (BA2), los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (-0.8 y +1.3 ‰; a 90 °C) sugieren la existencia de un sistema dominado por fluidos de origen superficial. Los valores más elevados de $\delta^{18}\text{O}$ de la barita de Caravia-Berbes (BA1), podría reflejar una mezcla dominada por el componente isotópicamente más pesado (salmuera), mientras que en Villabona-Arlós, la precipitación de la barita (BA2) resultaría de una mezcla dominada por el componente isotópicamente más ligero, enriquecido en ^{16}O (aguas superficiales).

12) Las aguas de origen superficial que contienen el sulfato, quedaron atrapadas, probablemente en rocas sedimentarias porosas y enriquecidas en materia orgánica de la cobertera Permotriásica. El origen de sulfato en esta aguas podría estar relacionado con el agua del mar, o bien, con la disolución de evaporitas del Triásico Superior al Jurásico Superior. La fuente principal de azufre reducido en la precipitación de los sulfuros estaría por tanto relacionada con la reducción del sulfato, los sulfuros precipitarían en lugares donde las salmueras enriquecidas en metales en solución se mezclaron con el H_2S presente en los reservorios del Permotriásico.

13) El factor limitante para la presencia de sulfuros en las mineralizaciones de Asturias, fue la escasa disponibilidad de azufre reducido. La cantidad de H_2S generado mediante procesos de reducción (TSR o BSR), depende de la cantidad y la disponibilidad de sulfato y materia orgánica. Por lo tanto, ya que la presencia de materia orgánica es algo común en los depósitos estudiados, la disponibilidad de sulfato sería el factor limitante que más afectaría a la cantidad de barita y sulfuros precipitados, y no es sorprendente que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ muestren un comportamiento de sistema cerrado muy marcado.

12.3 ORIGEN DE LOS FLUIDOS

14) El proceso principal implicado en la formación de los carbonatos hidrotermales en estos yacimientos se puede interpretar como el resultado de una mezcla entre una salmuera de composición isotópica $\delta^{13}\text{C} = +2$ ‰; $\delta^{18}\text{O} = +10$ ‰, a temperaturas entre 170 °C y 260 °C en Caravia-Berbes por una parte, y $\delta^{13}\text{C} = -15$ ‰; $\delta^{18}\text{O} = +10$ ‰ a temperaturas entre 170 y 230 °C en Villabona-Arlós por otra, y un fluido de origen superficial, con $\delta^{13}\text{C} = +4$ ‰; $\delta^{18}\text{O} = +3$ ‰ a una temperatura de 60 °C.

15) El análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ muestra diferentes características de Villabona-Arlós respecto al resto de distritos. Los valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos de Villabona-Arlós (-14.8 y -2.2 ‰), indican una contribución de C de origen orgánico durante la precipitación. La composición isotópica de C de la salmuera no era homogénea y se encontraba localmente controlada por las rocas del basamento enriquecidas en materia orgánica especialmente en la zona de Villabona-Arlós.

16) Los resultados de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzo reflejan dos grupos de valores: (1) entre +19.3 y +22.4 ‰, corresponden a la generación principal de cuarzo (Q2); (2) entre +23 y +23.5 ‰, que corresponde a la generación de cuarzo más tardía (Q3: que contienen inclusiones con hidrocarburos). Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ calculados para el fluido (entre +0.8 y +4.0 ‰) son inferiores a los calculados para la formación de calcita, pero coherentes con una mezcla entre salmuera y aguas superficiales, como en la precipitación de carbonatos. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en cuarzo tardío (Q3), varían entre +4.6 y +5 ‰, por lo tanto son isotópicamente más pesados y, reflejan que en los últimos estadios del sistema hidrotermal, dominaron los fluidos que habían disuelto carbonatos.

17) Los hidrocarburos atrapados en Q3 contrastan con la dispersión de bitúmenes sólidos existente en los depósitos. Su presencia se explicaría como resultado de una destilación de materia orgánica durante la interacción de la misma con fluidos a elevadas temperaturas, lo que generaría un residuo sólido (bitúmen) y una fase líquida (hidrocarburos) que quedarían atrapados en el cuarzo después de su movilización.

18) El contenido en las REE obtenido en las fluoritas de Asturias es, en general, bajo, aunque las concentraciones son mayores en el distrito de Villabona-Arlós, en comparación con las mineralizaciones más occidentales (Caravia-Berbes). Estas diferencias pueden estar relacionadas con el pH de los fluidos, que a su vez, viene controlado por las rocas del entorno: calizas en Caravia-Berbes (pH más alcalinos), y rocas alumino-silicatadas en Villabona-Arlós (pH más ácido).

19) El patrón de REE con forma convexa muy curvada que muestran las fluoritas, contrasta con la distribución, casi plana, del contenido en REE presente en las traquiandesitas interestratificadas con las rocas de la cobertera Permotriásica. La

anomalía positiva de Ce presente en las fluoritas de Caravia-Berbes, sugiere un ambiente reductor de formación con respecto a la relación Ce(IV)/Ce(III). La presencia de pequeñas inclusiones de sulfuros (pirita y calcopirita) en algunos cristales de fluorita apoya esta hipótesis.

20) Los valores de la relación La/Lu en fluorita son bajos y muestran una tendencia descendente desde un valor medio de 0.36 en Caravia-Berbes, hasta 0.17 en La Collada y 0.09 en Villabona-Arlós, indicando un importante fraccionamiento entre las LREE y las HREE, mucho más pronunciado en Villabona-Arlós. Este patrón sugiere que: (1) los fluidos lixiviaron diferentes rocas en cada zona, (2) un recorrido más largo por parte de los fluidos desde la zona de recarga (3) un proceso de mezcla tuvo lugar entre fluidos empobrecidos en REE y enriquecidos en REE, éstos últimos predominarían en Villabona-Arlós, mientras que los anteriores serían dominantes en Caravia-Berbes y La Collada. Sin embargo, estos efectos podrían haber ocurrido de manera simultánea.

12.4 EDAD Y EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS EN LA CUENCA

21) La edad obtenida mediante Sm-Nd en fluoritas de Villabona-Arlós, 185 ± 23 Ma, sitúa la mineralización entre el Triásico Superior y Jurásico Superior. Por lo tanto, los movimientos de fluidos y la mineralización parecen estar relacionados con eventos de *pre-rift* y *sin-rift* que tuvieron lugar durante el Jurásico, de la misma forma que ocurre en otros yacimientos similares europeos. Se asocian a una actividad hidrotermal generalizada y relacionada con la apertura del Océano Central Atlántico que comienza a finales del Pérmico y se extiende hasta el Cretácico Superior.

22) Los isótopos de He obtenidos de los sulfuros y fluoritas de los distritos asturianos, presentan valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 0.002 y 0.114 Ra (moda: 0.019 Ra). Estos datos se aproximan a los valores del He (radiogénico) generado en la corteza, por lo que queda excluida cualquier implicación mantélica en el origen del He presente los fluidos relacionados con la mineralización.

23) No se han observado importantes diferencias en el contexto geológico o en la composición de los fluidos de las mineralizaciones estudiadas, por lo que sería razonable pensar que los fluidos de alta salinidad, enriquecidos en metales que

participaron en la formación de la mineralización de fluorita en los tres distritos asturianos (tanto en las venas como en las capas estratoligadas), estuvieron asociados a un sistema hidrotermal que afectó a toda la cuenca Mesozoica y a las rocas del basamento Paleozoico. Después de la precipitación de fluorita, los restos de salmuera de origen profundo (fluido B) pudieron migrar hacia ambientes más favorables en los que precipitaron sulfuros de Pb y Zn.

24) Los cálculos realizados mediante balance de masas son coherentes con la hipótesis de que las rocas volcánicas Permotriásicas hayan constituido una fuente de flúor para la formación de estas mineralizaciones. Los fluidos salinos habrían lavado estas rocas localizadas en una zona central de la cuenca Mesozoica. Estas observaciones sugieren que, a partir de aquí, el flujo ascendente de los fluidos podría haberse dirigido hacia el Este (Caravia-Berbes) y hacia el Oeste (La Collada y Villabona-Arlós). El hecho de que en Villabona-Arlós las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas sean más bajas comparadas con el resto de distritos, podría ser el resultado de una mayor distancia recorrida por los fluidos desde la zona de recarga principal, probablemente situada próxima a la zona de Viñón.

25) Finalmente, se concluye que todos los análisis y estudios efectuados apuntan a que la precipitación de fluorita tuvo lugar cuando salmueras enriquecidas en metales (fluido B) se mezclaron con aguas salinas superficiales (fluido A) presentes en las rocas Permotriásicas (brechas, carbonatos, areniscas y margas) que se encuentran discordantes sobre el basamento Paleozoico. Aunque los yacimientos más importantes son los de tipo estratoligado, la mineralización de fluorita puede encontrarse también en forma de relleno de venas asociadas a fracturas. En algunos casos, estas fallas son de tipo lístrico y afectan al basamento Paleozoico (Ej: en Villabona-Arlós y Caravia-Berbes), por lo que probablemente actuaron como conductos para estas salmueras, que ascendieron hasta niveles superficiales.

26) El movimiento de los fluidos y la mineralización parecen estar relacionados con eventos de *rifting* relacionados con la apertura del Océano Atlántico, entre los periodos Triásico-Superior y Jurásico Superior, que provocaron la reactivación de fallas normales. Este modelo, es coherente también con el contexto geodinámico de otras

mineralizaciones de fluorita presentes en Europa como en la zona Norte de los Peninos, el Macizo Central Francés, la Cordillera Costero-Catalana y el Sistema Central Español.

12. CONCLUSIONS

The main fluorite deposits in Asturias (N Spain) are found in three districts from E to W, Caravia-Berbes, La Collada and Villabona-Arlós. Mineralization occurs as vein and stratabound bodies in highly silicified red-bed sediments (marls and sandstones) and in carbonates of Permian age (García Iglesias and Loredó, 1994) and as veins enclosed in limestones of the Paleozoic basement. The mineralogy includes fluorite, barite, calcite, dolomite, quartz and minor sulphides: pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena and marcasite.

The achieved conclusions in this Doctoral Thesis are:

12.1 TRANSPORT AND PRECIPITATION CONDITIONS

1) Fluid inclusion microthermometry in fluorite, quartz (Q2), calcite and barite from the three districts has shown the presence of two, and probably three types of fluids: a H₂O-NaCl fluid (type A) with T_h from 80 to 170 °C and salinities between 0 and 8 %wt NaCl eq., a H₂O-NaCl-CaCl₂ brine (type B) with a T_h range between 80 and 170 °C and a salinity range from 8 to 16 wt% NaCl and 0.4 - 14 wt% CaCl₂ and a low salinity possibly meteoric fluid which has diluted the aforementioned fluids.

2) An intermediate group of inclusions (type B1) yielded intermediate T_h and salinities, suggesting that a mixing between different fluid compositions occurred in the district.

3) The range in halogen ratios (Cl/Br_{molar} 100 - 700 and 700 - 13000 and Na/Br_{molar} 20 - 700 and 700 - 11000) and Cl/Br vs Na/Cl and Cl/Br vs Na/K plots support the presence of at least two fluids: a high salinity and high Cl/Br and Na/Br brine, originated after dissolution of halite and, evaporated seawater, as indicated by the low salinity and low Cl/Br and Na/Br ratios. The presence of Cl/Br ratios below the halite evaporation trend suggests the involvement of a third fluid diluting the evaporated seawater. The brine underwent a Na-loss during interaction with the country rocks.

4) Sr isotope composition of fluorite is characterized by a variable range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Caravia-Berbes (0.7080 to 0.7096) and La Collada (0.7094 to 0.7105), compared to Villabona-Arlós (0.7083 to 0.7088). These widespread ratios are

interpreted as the result of mixing in different proportions of a low radiogenic source ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios < 0.7080), compatible with seawater or limestones of Triassic-Jurassic age, and a more radiogenic source (> 0.7105), reflecting the aluminosilicate-rich rocks present in the Triassic cover and in the Paleozoic basement. The more radiogenic end-member would predominate in Caravia-Berbes and La Collada, whereas the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in Villabona-Arlós suggest the predominance of the less radiogenic end member.

5) Calcite and barite show values within the reported range for fluorites, indicating that the Sr sources were similar during the formation of fluorite and gangue minerals.

6) LA-ICP-MS analyses have shown high concentrations of all cations in the high salinity CaCl_2 fluid (K: 4400 - 6900 ppm; Mg: 2000 - 2800 ppm; Fe: 350 - 1100 ppm; Zn: 160 - 500 ppm; Pb: 85 - 160 ppm and Ba: 320 - 480 ppm). Nevertheless, the measurements of the low salinity fluid inclusions have also revealed high metal contents (K: 2200 - 2600 ppm; Mg: 1400 - 1850 ppm; Fe: 170 - 380 ppm; Zn: 75 - 230 ppm; Pb: 25 - 150 ppm and Ba: 100 - 310 ppm), probably reflecting the effects of mixing. Metal concentrations similar to those found in the present study were also reported in fluid inclusions in gangue minerals from the Viburnum Trend, a Pb-rich MVT district that formed at similar temperatures.

7) A decrease of the Fe, Zn and Ba contents in the fluids from the eastern to the western deposits has also been observed. The metal contents (especially Zn and Pb) detected in the mineralizing fluids and the presence of only minor amounts of sulphides is explained by a lack of reduced sulphur. However, while the Ba content of the fluids is comparable to that of the metals, barite is a common mineral in all the deposits, suggesting that sulphate-bearing fluids were available at the mineralizing sites.

12.2 CAUSES AND PRECIPITATION MECHANISMS FOR BARITE AND SULPHIDES

8) In Villabona-Arlós, the high $\delta^{34}\text{S}$ values of barite (up to $+56.7\text{‰}$) and low $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphides (down to -16.5‰) are compatible with the large isotopic fractionation values during bacteriogenic sulphate reduction processes (BSR).

9) Bacteriogenic activity (BSR) could have been present at the depositional site in Villabona-Arlós district (T_h : 90°C), while in Caravia-Berbes (T_h : 130 - 140 °C) if BSR process was present, should have occurred away from the ore zone and/or prior to the mineralizing event. We can thus envisage a scenario where sulphate, dissolved in a fluid of surficial origin trapped within the sediments, was being bacteriogenically reduced in the presence of organic matter in a closed system.

10) Barite from Caravia-Berbes (BA1) has distinctive, lower and more homogeneous $\delta^{34}\text{S}$ values (from +17.2 to +30.7‰). The positive $\delta^{34}\text{S}$ values of most sulphides from Caravia-Berbes and La Collada (from +0.6 to +9.9‰) are also consistent with sulphate reduction processes. $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values show a linear correlation with a slope of 0.2, close to the values reported in BSR processes. However, homogenization temperatures of fluid inclusions indicate that in Caravia-Berbes, barite (BA1) exceeding the conditions capable of sustaining efficient bacterial processes (>120°C). Thus, biogenic reduction, if present, should have occurred away from the ore zone and/or prior to the mineralizing event.

11) $\delta^{18}\text{O}$ values of the fluid, during barite precipitation, at Caravia-Berbes (BA1) would range between +3.0 and +6.0‰, suggesting the presence basinal fluids. In Villabona-Arlós, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ values range from -0.8 to +1.3‰ (temperature of 90°C), points to a system dominated by fluids of surficial origin. As mixing between sulphate-rich and Ba-bearing solutions is the most common process for barite precipitation, the higher $\delta^{18}\text{O}$ of barite in Caravia-Berbes (BA1) could reflect a mixing dominated by the isotopically heavier component (basinal fluid), whereas in Villabona-Arlós the late stage barite (BA2) could result from a mixing dominated by the ^{16}O -enriched component (surficial fluid).

12) Sulphate-bearing waters of surficial origin were probably trapped in organic matter-bearing, porous sedimentary rocks of the Permo-Triassic cover. The sulphate source of these waters could either be related to seawater or to the dissolution of evaporites of Upper Triassic to Upper Jurassic age. The main source of reduced sulphur was thus related to the reduction of sulphate. Sulphides precipitated when metal-carrying brines encountered the H_2S in the Permo-Triassic reservoirs.

13) The limiting factor for the presence of sulphides was probably the availability of reduced sulphur. The amount of H_2S generated by sulphate reduction processes (either TSR or BSR), depends on the amount and availability of sulphate and organic matter. Therefore, as organic matter is present in all the studied deposits the availability of sulphate was probably the limiting factor affecting the amount of precipitated barite and sulphides, and it is therefore not surprising that sulphate $\delta^{34}\text{S}$ shows marked closed system behaviour.

12.3 ORIGIN OF THE FLUIDS

14) The main process explaining the formation of hydrothermal calcites in the deposits (CC1 and CC2) in Caravia-Berbes and Villabona-Arlós can be interpreted as a mixing between a brine having a $\delta^{13}\text{C}$ of +2‰ in Caravia-Berbes and -15‰ in Villabona-Arlós, a $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$, at temperatures of 260°C to 170°C in Caravia-Berbes and of 230 to 170°C in Villabona-Arlós, with a fluid of surficial origin with $\delta^{13}\text{C} = +4\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +3\text{‰}$ at a temperature of 60°C.

15) Compared to Caravia-Berbes and La Collada, the $\delta^{13}\text{C}$ of calcites from Villabona-Arlós show more negative values (between -14.8 and -2.2 ‰) compared to those of Caravia-Berbes and La Collada indicating a contribution of organic-derived carbon during precipitation. It is interesting to observe that the carbon isotope composition of the brine was not homogeneous and that was locally controlled by the presence of organic matter-rich rocks in the basement as in the Villabona-Arlós area.

16) $\delta^{18}\text{O}$ of quartz shows two groups of values: (1) corresponds to main stage quartz (Q2) and has values from +19.3 to +24‰; (2) comprises a late quartz Q3 with $\delta^{18}\text{O}$ values between +23 and +23.5‰. The calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid varied from +0.8 to +5.5 ‰, values slightly lower than those calculated during calcite formation but consistent with mixing between basinal brines and surficial waters, similarly to calcite precipitation. The calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the fluids in isotopic equilibrium with quartz (Q3) ranged from +4.6 to +5.0‰, which are isotopically heavier compared to fluids involved in the precipitation of Q2 and probably reflect that the latest stages of the hydrothermal system were dominated by fluids that preferentially dissolved carbonates.

17) Hydrocarbons trapped in Q3 contrast with the widespread solid bitumen in the deposits. We tentatively relate their presence as a result of the distillation of organic matter during the interaction with hot, basinal-derived fluids, producing a solid residue (bitumen) and a liquid phase (hydrocarbons) which would be trapped into the late quartz after mobilization.

18) The Σ REE content of fluorite increases from Caravia-Berbes to Villabona-Arlós by an order of magnitude. This increase may be related to the pH of the fluids, which in turn is controlled by the country rocks: limestones in La Collada and Caravia-Berbes, buffering the fluid to alkaline pHs, and mainly aluminosilicate rocks in Villabona-Arlós, buffering the fluid to more acidic pHs.

19) The roof shaped REE pattern of fluorites contrasts with the flat pattern of the volcanics interbedded within the sedimentary rocks of Permo-Triassic age. The positive Ce anomaly, only present in fluorites from Caravia-Berbes, suggests a reducing environment of deposition with respect to the Ce(IV)/Ce(III) pair. The presence of tiny inclusions of sulphides (pyrite and chalcopyrite) within fluorite crystals is consistent with this hypothesis.

20) The La/Lu ratio in fluorites decreases from a mean value of 0.36 in Caravia-Berbes, 0.17 in La Collada to 0.09 in Villabona-Arlós pointing to a strong fractionation between LREE and HREE, especially in Villabona-Arlós. This difference suggests that either: 1) the hydrothermal fluids leached different rocks in each area, 2) the longer pathway from the assumed recharge area to Villabona-Arlós involved a higher HREE complexation during migration, or 3) a mixing occurred between a REE-depleted and a REE-enriched fluids, the latter prevailing in Villabona-Arlós and the former in Caravia-Berbes and La Collada. However, these three effects may have occurred simultaneously.

12.4 EDAD Y EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS EN LA CUENCA

21) The Sm-Nd age of fluorite from Villabona-Arlós is 185 ± 28 Ma, placing its formation between Late Triassic and Late Jurassic. Therefore, in the Asturian fluorspar district, fluid movement and mineralization seem to be related to early *pre-rift* and *syn-rift* thermal events during this period. This is consistent with the similarity of the

geochemical features of the Asturian deposits and other fluorite-rich districts in Europe, which are associated to widespread hydrothermal activity related to *rifting* stages corresponding to the opening of the Atlantic Ocean from Early Jurassic to Upper Cretaceous times.

22) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios, both in fluorites and sulphides from Asturian deposits, are ranged between 0.002 y 0.114 Ra (mode: 0.019 Ra). These values are below that of the atmospheric ratio (1Ra) and they can be attributed to a crustal fluid source (Stuart and Turner, 1992), so the involvement of a mantle He component is excluded.

23) As no major differences in the geological setting or in the composition of the fluids between the deposits have been found, it is reasonable to think that the metal-rich high salinity fluids involved in the formation of fluorite deposits in the three studied districts (both stratabound and vein-type) were associated with a hydrothermal system affecting the whole Mesozoic basin and Paleozoic basement rocks. After fluorite precipitation, the remaining deep brine could have moved towards other favourable environments precipitating Zn-Pb ore deposits.

24) Mass balance calculations are consistent with the hypothesis of a F source related to Permo-Triassic volcanic rocks. If this is the case, in order to become F-rich, the infiltrating saline fluids would have had to leach these volcanic rocks, which are situated in the centre of the Mesozoic basin. Then, the mineralizing fluids would have moved towards the East (Caravia-Berbes) and towards the West (La Collada and Villabona-Arlós) following major basin-scale structures. The longer distance travelled by the mineralizing brines would result in a lower temperature and lower metal content of the fluids in Villabona-Arlós compared to Caravia-Berbes and La Collada, which are situated closer to the recharge area.

25) Finally, we can conclude that all analyses and studies carried out in this study indicate that fluorite deposition took place when metalliferous brines (fluid B) mixed with saline waters (fluid A) present in the Permo-Triassic age rocks (breccias, carbonates, sandstones and marls), unconformably deposited over the Paleozoic basement. Although the economically most important deposits are stratabound, fluorite is also found as vein fillings in fractures. In some cases these are listric faults developed

in the Paleozoic basement (i.e. Villabona-Arlós, Caravia-Berbes) which probably acted as conduits for the metalliferous brines that moved up towards the surface.

26) Fluid movement and mineralization were probably associated with rifting events related to the opening of the Atlantic Ocean, between Late Triassic and Late Jurassic times, that triggered the reactivation of normal faults. This model is consistent with the geodynamic setting of other fluorite-rich districts in Europe such as the North Pennine Orefield in England, the Massif Central in France, and the Catalanian Coastal Ranges and the Central System in Spain.

PARTE V: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ágüeda JA, Bahamonde JR, Barba FJ, Barba P, Colmenero JR, Fernández LP, Salvador CI, Vera de La Puente C (1991) Depositional environments in Westphalian coal-bearing successions of the Cantabrian Mountains, northwest Spain. *Bull.Soc.Géol.France* 162: 325-337.
- Allan MI, Yardley BWD, Forbes LJ, Shmulovich KI, Banks DA, Shepherd TJ (2005) Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am Mineral* 90: 1767-1775.
- Almela A y Ríos JM (1962) Investigación del Hullero bajo los terrenos Mesozoicos de la costa Cantábrica (zona de Oviedo-Gijón-Villaviciosa-Infiesto) E.N. Adaro, Madrid 159 p.
- Alonso JL (1985) Estructura y evolución tectonoestratigráfica del Manto del Esla (Zona Cantábrica, NW de España). Diputación Provincial de León. Instituto Fray Bernardino de Sahagún, 276 p.
- Alonso JL y Pulgar JA (1995) Estructura de la Zona Cantábrica. In: Aramburu C, Bastida F (eds.) *Geología de Asturias*, pp: 103-112.
- Álvarez-Marrón (1989) La estructura geológica de la región del Ponga. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 223 p.
- Anderson DL (1982) Hotspots, polar wander, Mesozoic convection and the geoid. *Nature*, 297: 391-393.
- Anderton R, Bridges PH, Leeder MR, Sellwood BW (1979) A dynamic stratigraphy of the British Isles, a study in crustal evolution. Londres, Boston, Sydney. George Allen y Unwin, 301p.
- Appold MS, Numelin TJ, Shepherd TJ, Chenery SR (2004) Limits on the metal content of fluid inclusions in gangue minerals from the Viburnum Trend, Southeast Missouri, determined by Laser Ablation ICP-MS. *Econ Geology* 99: 185-198.
- Aramburu C, Méndez-Bedia I, Arbizu M, García-López S (2004) La secuencia preorogénica. Estratigrafía de la Zona Cantábrica. En: *Geología de España*. (J.A. Vera. Ed.) SGE-IGME, Madrid: 27-34.
- Arcos D and Tomos F (1997). Hydrocarbon fluid inclusions in quartz crystals from the fluorite stratabound deposits of Berbes (Spain) XIV ECROFI, Nancy, Francia, pp: 10-16.
- Aubague M, Orgeval JJ, Soulié M Boyer F, Combes PJ (1977) Les gîtes minéraux de la terminaison méridionale du Massif Central et de sa bordure languedocienne. BRGM. *Bull (Sér 2) Sect 2 (3)*: 139-181

- Audétat A and Petke T (2003) The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites : a melt and fluid inclusions study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 97-121.
- Audétat A, Günther D and Heinrich CA (2000a) Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: fluid inclusions LA-ICP-MS evidence from the Mole Granite, Australia. *Econ. Geol.* 95: 1563-1581.
- Audétat A, Günther D and Heinrich CA (2000b) Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a chemical study of the Sn-W-F mineralized Mole Granite, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 3363-3393.
- Bahamonde JR y Colmenero JR (1993) Análisis estratigráfico del Carbonífero medio y superior del Manto de Ponga (Zona Cantábrica, Palencia). *Trabajos de Geología*, 19: 155-193.
- Banks DA and Yardley BWD (1992) Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 245-248.
- Barrón E, Gómez JJ, Goy A (2002) Los materiales del tránsito Triásico-Jurásico en la región de Villaviciosa (Asturias, España). *Geogaceta*, 31: 197-200.
- Bau M (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93: 219-230.
- Bau M (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems : evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123: 323-333.
- Bau M and Dulski P (1995) Comparative study of yttrium and rare earth element behaviour in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119: 213-223.
- Bau M and Möller P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineral. Petrology* 45: 231-256.
- Bau M, Romer RL, Lüders V (2003) Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and S-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita* 38: 992-1008.
- Baubron JC, Jébrak M, Joannes C, Lhegu J, Touray JC, Ziserman A (1980) Nouvelles datations K-Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central Français. *CR Acad. Paris*, 290: 951-953.
- Bethke C (1986) Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley mineral district from Illinois basin brines. *Geology*, 81: 233-249.
- Blakeman RJ, Ashton JH, Boyce AJ, Fallick AE, Russell MJ (2002) Timing of interplay between hydrothermal and surface fluids in the Navan Zn-Pb orebody, Ireland:

- evidence from metal distribution trends, mineral textures and $\delta^{34}\text{S}$ analyses. *Econ. Geol.* 97: 73-91.
- Bodnar RJ (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 683-684.
- Botrell SH, Yardley BWD, Buckley F (1988) A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusions electrolytes. *Bull. Miner.* 111: 279-290.
- Böttcher ME, Thamdrup B, Vennemann TW (2001) Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65:1601-1609.
- Bouch JE, Naden J, Sheperd TJ, McKervery JA, Young B, Benham AJ, Sloane HJ (2006) Direct evidence of fluid mixing in the formation of stratabound Pb-Zn-Ba-F mineralization in the Alston Block, North Pennine Orefield (England). *Mineral. Deposita*, 41: 821-835.
- Bradley DC and Leach DL (1993) Tectonic controls on Mississippi Valley-type Lead-zinc mineralizations in orogenic forelands. *Mineralium Deposita*, 38: 652-667.
- Brannon JC, Leach DL, Goldhabert MG, Taylor CD, Livingston E (1997) Radiometric dating of ore-stage calcite from Knight vein II-KT fluorospar district, yield 195 Ma for both U-Pb and Th-Pb systems. *Geol. Soc. Am. Meeting Abstr. Programs* 29: A209.
- Burke WH, Denison RE, Hetherington EA, Koepnick RB, Nelson HF, Otto JB (1982) Variations of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10: 516-519.
- Canals A and Cardellach E (1993) Strontium and sulphur isotope geochemistry of low temperature barite-fluorite veins of the Catalanian Coastal Range (NE Spain): a fluid mixing model and geochemistry constraints. *Chemical Geology* 89: 1192-1199.
- Canals A, Cardellach E, Rye DM, Ayora C (1992) Origin of the Atrevida vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain): mineralogy, fluid inclusion and stable isotope study. *Economic Geology*, 87 (1): 142-153.
- Canfield DE and Thamdrup B (1994) The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulphur. *Science*, vol. 266. no. 5193: 1973 - 1975.
- Cann JR, Banks DA (2001) Constraints on the genesis of the mineralization of the Alston Block, Northern Pennine Orefield, northern England. *Proceedings of the Yorkshire Geology Society* 53: 187- 196.
- Cardellach E, Corbella M, Sánchez V, Vindel E, Boyce AJ (2007) Origins of fluids associated to gangue minerals in fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007*. In: Andrew et al. (Eds) *Digging Deeper*, 2: 1311-1314.

- Carpenter AB (1978) Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geol. Surv. Circ.* 79: 60-77.
- Chesley JT, Halliday AN, Scrivener RC (1991) Samarium-Neodymium direct dating of fluorite mineralization. *Science*, 252: 949-951.
- Chesley TJ, Halliday AN, Kesler TK, Spry PG (1994) Direct dating of Mississippi Valley-type mineralization: use of Sm-Nd in fluorite. *Economic Geology* 89: 1192-1199.
- Claypool GE, Holster WT, Kaplan IR, Sakai H, Zak I (1980) The age curves of sulphur and oxygen and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199-260.
- Clayton RN, O'Neil JR, Mayeda T.K (1972). Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Jour. Geophys. Research* 77: 3057-3067.
- Coleman ML and Moore MP (1978) Direct reduction of sulphates to sulphur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 50: 1594-1595.
- Colmenero JR, Águeda JA, Bahamonde JR, Barba FJ, Barba P, Fernández LP, Salvador CI (1993) Evolución de la cuenca de antepaís Namuriense y Wesfaliense de la Zona Cantábrica, NW de España. *C.R.XII Inter.Congr. Carbonif. Perm. Stratigr. Geol.* Buenos Aires, 1991: 175-190
- Colmenero JR, Bahamonde JR, Barba P (1996) Las facies aluviales asociadas a los depósitos de carbón en las cuencas Estefanienses de León (borde sur de la Cordillera Cantábrica). *Cuad.Geol.Ibérica*, 21: 71-92.
- Colmenero JR, Fernández LP, Moreno C, Bahamonde JR, Barba P, Heredia N González F (2002) Carboniferous. En: *The Geology of Spain* (W. Gibbons y T. Moreno, Eds.) *Geol.Soc.(London)*, 93-116.
- Crawford ML (1981) Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. En: *Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology.* (L.S. Hollister y M.L. Crawford. Eds.) *Mineral Assoc. Canada*, 6 (4): 75-100.
- Davis DV, Lowenstein, Spencer RJ (1990) Melting behaviour in fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl- H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2743-2752.
- Davisson ML and Criss RE (1996) Na-Ca-Cl relations in basinal fluids. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 2743-2752.
- Dunham KC (1990) *Geology of the Northern Pennine Orefield*, I, 2nd Ed. *British Geological Survey*, London, 299 p.
- Durrant SF (1999) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *J. Anal. At. Spectrom.* 14: 1385-1403.

- Farley KA and Neroda E (1998) Noble gases in the Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 26: 189-218.
- Faure G (1986) *Principles of Isotope Geology*. Wiley, J. & Sons. Nueva York.
- Fernández LP (1990) *Estratigrafía, Sedimentología y Paleogeografía de la Región de Riosa, Quirós y Teverga-San Emiliano*. Tesis Doctoral, Univ. Oviedo, 322 p.
- Fernández LP (1995) El Carbonífero. En: *Geología de Asturias* (C. Aramburu y F. Bastida Eds), 63-81.
- Fontes JCh and Matray JM (1993) Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology*, 109 (1-4): 149-175.
- Fryer BJ, Jackson SE, Longerich HP (1995) The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma- mass spectrometer (LA-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist*, 33: 303-312.
- Gagnon JE, Samson IM, Fryer BJ, Williams-Jones AE (2003) Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: insights from LA-ICP-MS analysis. *Can. Mineral*, 41: 365-382.
- Gagnon JE, Samson IM, Fryer BJ, William-Jones AE (2004) The composition and origin of hydrothermal fluids in a NYF-type granite pegmatite. South Platte District, Colorado: evidence from LA-ICP-MS analysis of fluorite and quartz-hosted fluid inclusions. *Canadian Mineralogist*, 42: 1331-1355.
- Galindo C, Tomos F, Darbyshire DPF, Casquet C (1994) The age and origin of the fluorite - barite (Pb-Zn) veins of the Sierra de Guadarrama (Eastern Iberian Central System): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chemical Geology*, 112: 351-354.
- García G y Calvo M (1998) *Mineralogía de los yacimientos de fluorita de Asturias*. *Bocamina*, 3: 34-59.
- García Iglesias J (1978) Estudio de inclusiones fluidas en los depósitos de fluorita de Berbes, Asturias. *Boletín Geológico y Minero*, 89: 69-83.
- García Iglesias J and Touray JC (1976) Hydrocarbures liquides en inclusions dans la fluorite du gisement de La Cabaña, Berbes. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 99: 117-118.
- García Iglesias J y Touray JC (1977) A fluorite-calcite-quartz paragenesis with liquid and gaseous organic inclusions at La Cabaña, Berbes, Asturias fluorspar district, Spain. *Economic Geology* 72: 298-303.
- García Iglesias J and Loredó J (1982) Conditions physico-chimiques de formation des minéralisations à fluorine de la province de Asturias (Espagne): corrélations et synthèse. *Bull. BRGM*, II, 4 : 353-357.

- García Iglesias J y Loredó J (1992) Yacimientos de fluorita en Asturias. Recursos Minerales de España. Textos Universitarios, 15, CSIC, 487-497.
- García Iglesias J and Loredó J (1994) Geological, geochemical and mineralogical characteristics of the Asturias fluorspar district. *Explor. Mining. Geol* 3(1): 31-37.
- García-Mondéjar J, Pujalte V, Robles S (1986) Características sedimentológicas, secuenciales y tectonoestratigráficas del Triásico de Cantabria y Norte de Palencia. *Cuad.Geol.Ibérica*, 10: 151-172.
- García-Ramos JC y Gutiérrez-Claverol M (1995) La Cobertera Mesozoico-Terciaria En: *Geología de Asturias*. (C. Aramburu y F. Bastida Eds.) 81-94.
- Garven G and Raffensperger JP (1994) Hydrogeology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins. En: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H.L. Barnes. Ed) Wiley, Nueva York, 125-189.
- Gleeson SA, Wilkinson JJ, Stuart FM, Banks DA (2001) The origin and evolution in base metal mineralising brines and hydrothermal fluids, South Cornwall, UK. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (13): 2067-2079.
- Gómez-Fernández F, López López C, Rodríguez del Pozo MC, Méndez Cecilia A (2000) Geoquímica de elementos minoritarios en galenas de los yacimientos de Zn y Pb del sector sudeste de Picos de Europa (Norte de España). *Boletín geológico y minero*, 111 (2-3): 33-46.
- González Laguna R, Banks D, López García JA, Vindel E (1996) Geoquímica y origen de los fluidos asociados a los yacimientos de fluorita de Berbes-La Cabaña. *Geogaceta* 20: 1571-1572.
- Gramaccioli CM, Diella V, Demartin F (1999) The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *Eur. J. Mineral.* 11: 983-992.
- Green NL (1982) Fluorine geochemistry of quaternary volcanic rocks from Southwestern British Columbia: Some petrogenetic implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79 (4): 405-410.
- Günther D and Heinrich CA (1999a) Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd: YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 14: 1369-1374.
- Günther D and Heinrich CA (1999b) Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. At. Spectrom.* 14: 1363-1368.
- Günther D, Frischknecht R, Müschenborn HJ, Heinrich CA (1997) Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation ICP-MS microanalysis of solids and liquids. *J Anal. Chem.* 359: 390-393.

- Günther D, Audétat A, Frischknecht R, Heinrich CA (1998) Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 13: 263-270.
- Haas JR, Shock EL, Sassani D (1995) Rare earth in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamics of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21: 4329-4350.
- Habicht KS and Canfield DE (1997) Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 5351-5361.
- Halliday AN, Shepherd TJ, Dickin AP, Chesley JT (1990) Sm-Nd evidence for the age and origin of MVT ore deposits. *Nature* 344, 54-56.
- Hanor JS (1996) Controls on the solubilization of lead and zinc in basinal brines. En: Carbonate-hosted lead-zinc deposits (D.F.Sangste. Ed). Soc Econ Geol Spec Publ. 4:483-500.
- Harland WB, Armstrong RL, Cox AV, Craig LE, Smith AG, Smith DG (1990) A Geologic Time Scale, 1989 edition. Cambridge University Press: Cambridge, 263 p.
- Heinrich CA, Ryan CG, Mernagh TP, Eadington PJ (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusions study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* 87: 1556-1583.
- Heinrich CA, Andrew AS, Knill MD (2000) Regional metamorphism and ore formation: evidence from stable isotopes and other fluid tracers. *Rev. Econ. Geol.* 11: 97-117.
- Heinrich CA, Pettke T, Halter WE, Aigner-Torres M, Audétat A, Günther D, Hattendorf B, Bleiner D, Guillong M, Horn I (2003) Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 3473-3496.
- Heward A (1978a) Alluvial fan sequence and lacustrine sediments from the Stephanian A and B (La Magdalena, Ciénaga y Sabero) coalfields, northern Spain. *Sedimentology*, 25: 451-488.
- Heward A (1978b) Alluvial fan sequence and megasequence models: with examples from Westphalian D-Stephanian B coalfield, Northern Spain. En: *Fluvial Sedimentology* (A. Miall. Ed.) Can.Soc. Petrol. Mem. 5: 669-702.
- Hoefs J (1987) *Stable Isotope Geochemistry*, third ed. Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 241 p.
- Huizenga JM, Gutzmer J, Banks D, Greyling L (2006) The Paleoproterozoic carbonate-hosted Pongola Zn-Pb deposit, South Africa. II: fluid inclusion, fluid chemistry and stable isotope constraints. *Mineral Deposita* 40: 686-706

- Huston DL (1999) Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanic-hosted massive sulfide deposits: a review. *Rev. Econ. Geol.* 8: 157-179.
- Ineson PR and Ford TD (1982) The South Pennine ore field: Its genetic theories and eastward extension. *Mercian Geol.* 8: 285-303.
- Jackson SE, Longerich HP, Dunning GR, Fryer BJ (1992) The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to *in situ* trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30: 1049-1064.
- Johannesson KH, Stetzenbach KJ, Hodge VF, Lyons WB (1996a) Rare earth complexation behaviour in circum-neutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 139: 305-319.
- Johannesson KH, Lyons WB, Yelken MA, Gaudette HE, Stetzenbach KJ (1996b) Geochemistry of rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behaviour and middle rare-earth element enrichment. *Chem. Geol.* 133: 125-144.
- Jones PJ (1995) Timescales. 5: Carboniferous. Australian Phanerozoic timescales. Biostratigraphic charts and explanatory notes. Second Series. Australian Geological Survey Organisation.
- Jørgensen BB, Isaksen MF, Jannasch HW (1992) Bacterial Sulfate Reduction above 100°C in Deep-Sea Hydrothermal Vent Sediments. *Science*, vol. 258. no. 5089, pp. 1756 – 1757.
- Joseph D, Bellon H, Derré C and Touray JC (1973) Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Geology*, 68: 707-708.
- Julivert M (1960) Estudio geológico de la Cuenca de Beleño (Valles altos del Sella, Ponga, Nalón y Esla). *Bol. Inst.Geol.Min. España*, 71: 1-346.
- Julivert M (1967) La ventana tectónica del río Color y la prolongación septentrional del Manto del Ponga. *Trabajos de Geología*, 1: 1-26.
- Julivert M (1971) Décollement tectonics in the Hercynian cordillera of NW Spain. *Am. J. Sci.* 270: 1-29.
- Julivert M (1978) Hercynian orogeny and Carboniferous paleogeography in Northwestern Spain: a model of deformation-sedimentation relationships. *Zt.Dtsch.Geol.Ges.* 129: 565-592.
- Kendrick MA, Burgess R, Patrick RAD, Turner G (2001) Noble gas and halogen evidence on the origin of Cu-porphyry mineralising fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2651-2668.

- Kendrick MA, Burgess R, Pattick RAD, Turner G (2002) Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type brine Combined gases noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine ore field, United Kingdom. *Econ.Geol.*, 177: 351-370.
- Kesler SE (1977) Geochemistry of the Manto fluorite deposits, northern Coahuila, Mexico. *Econ.Geol.* 72: 204-218.
- Kesler SE, Appold MS, Martini AM, Walter LM, Huston TJ (1995) Na-Cl-Br systematics of mineralizing brines in Mississippi Valley-type deposits. *Geology*, 23: 641-644.
- Kesler SE, Martini AM, Appold MS, Walter LM, Huston TJ, Furman FC (1996) Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits. *Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths. Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 225-233.
- Kiyosu Y, Krouse HR, 1990 The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect. *Geochemical Journal* 24: 21-27.
- Koepnick RB, Denison RE, Burke WH, Hetherington EA, Dahl DA (1990) Construction of the Triassic and Jurassic of the Phanerozoic curve of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology* 80: 327-349.
- Lancelot J, Briquet L, Respaut JP, Clauer N (1995) Géochimie isotopique des systèmes U-Pb/Pb-Pb et évolution polyphasée des gîtes d'uranium du lodevois et du sud Massif central. *Chronique Recherche Minière*, 521: 3-17.
- Land L.S, (1995) Na-Ca-Cl saline formation waters, Frio Formation (Oligocene), south Texas, USA: product of diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta* 59:2163-2174
- Leach DL and Rowan EL (1986) Genetic link between Ouachita fold belt tectonism and the Mississippi Valley-type deposits of the Ozarks. *Geology*, 14: 931-935.
- Leach DL and Sangster DF (1993) Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. En: *Mineral deposit modeling* (R.V. Kirkham, W.D.Sinclair y R.I. Thorpe. Eds) *Geol. Assoc. Can. Spec. Pap.* 40: 289-314.
- Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DTA, Marsily G, Brannon J (2001) Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36: 711-740.
- Lepvrier C and Martínez García E (1990) Fault development and stress evolution of the post-Hercynian Asturias Basin (Asturias and Cantabria, northwestern Spain). En: *Alpine evolution of Iberia and its continental margins* (G. Boillot y J.M. Fontboté. Eds) *Tectonophysics*, 184: 345-356.
- Longerich, HP, Jackson SE, Günter D (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (9): 899-904.

- Loredo J and Garcia Iglesias J (1984). Inclusions fluides et modèle génétique des minéralisations à fluorine dans le district Villabona-Arlós. *Bull. Minéral*, 107: 217-226.
- Lottermoser BG (1992) Rare earth elements and hidrothermal ore formation processes. *Ore.Geol. Rev.* 7: 25-41.
- Lüders V, Möller P and Dulski P (1993) REE fractionation in carbonates and fluorite. *Monogr. Ser. Miner. Depos. Gebr. Bornträger, Berlín*, 30: 133-150.
- Lüders V, Reutel C, Hoth P, Banks D, Mingram B, Pettke T (2005) Fluid and gas migration in the North German Basin: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Int J Earth Sci* 94: 990-1009.
- Maas K (1974) The geology of Liebana, Cantabrian Mountains, Spain ; deposition and deformation on a flysch area. *Leidse Geol. Meded.* 49: 379-465.
- Machel HG (2001) Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic Settings - old and new insights. *Sedimentary Geology* 140: 143-175.
- Mamyrin BA, Anufriyev GS, Kamenskiy IL, Tolstikhin LN (1970) Determination of the composition of atmospheric helium. *Geochemistry International*, 7: 498-505.
- Mamyrin BA and Tolstikhin I (1984) Helium isotopes in nature. Elsevier. Amsterdam, 267 p.
- Marcos A and Pulgar FJ (1982) An approach to the tectonostratigraphic evolution of Cantabrian thrust and fold Belt, Variscan Cordillera of NW Spain. *N.Jb.Geol.Paläont. Abh.* 163: 256-260.
- Marcoux E, Pellison P, Baubron JC, Lhegu J, Touray JC (1990) Ages des formations filoniennes a fluorine-barytine-quartz du district de Paulhaguet (Haute-Loire, Massif central français). *CR. Acad. Sci. Ser 2, Mecaniqu, Phys. Chim. Sci. Univers. Sci. Terre*, 311: 829-835.
- Martínez García E (1981) Tectónica y mineralizaciones Pérmicas en la Cordillera Cantábrica Oriental (Noroeste de España). *Cuad.Lab.Xeol.Laxe.* 2: 263-270.
- Martínez García E (1983) Una cuenca marina del Estefaniense Superior en el NW de España. *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*, 12: 119-124.
- Martínez García E (1996) Correlation of hercynian units of the Iberian Massif and southeastern France. *Geogaceta*, 20: 468-471.
- Marty B, Jambon A, Sano Y (1989) Helium isotopes and CO₂ in volcanic gases of Japan. *Chem. Geol.* 79: 25-40.
- Matte P (2001) The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra Nova*, 13: 122-128.

- McCaffrey MA, Lazar B, Holland HD (1987) The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57: 928-937.
- McCrea JM (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18: 849-857.
- McLennan SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin BR, McKays GA (eds) *Rare earth elements*. *Rev Mineral* 21: 169-200.
- Menéndez E, González B, Gutiérrez-Claverol M, García-Ramos JC (2004) Precisiones sobre los acuíferos de la cuenca jurásica Asturiana (NO de España). *Trabajos de Geología. Univ. Oviedo*, 24: 119-126.
- Mitchell JG and Halliday AN (1976) Extent of Triassic/Jurassic hydrothermal ore deposits on the North Atlantic margin. *Trans. Mining Metall. Sect. B* 85: B85-B169.
- Mizutani Y and Rafter TA (1969) Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 3. Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system. *New Zealand Journal of Science* 12: 54-59.
- Möller P (1984) Significance of Europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: a re-evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 87(3): 242-250.
- Möller P (1998) Europium anomalies in hydrothermal minerals. Kinetic versus thermodynamic interpretation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium*. Schweizerbart, Stuttgart, 239-246.
- Möller P and Holzbecher E (1998) Eu anomalies in hydrothermal fluids and minerals. A combined thermochemical and dynamic phenomenon. *Freib. Forsch. Hefte*, 474: 73-84.
- Möller P, Parekh PP, Schneider HJ (1976) The application of Tb/Ca – Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis. *Mineralium Deposita* 11: 111-116.
- Möller P, Bau M, Dulski P, Lüders V (1998) REE and Y fractionation in fluorite and their bearing on fluorite formation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium*. Schweizerbart, Stuttgart, 575-592.
- Morrison P and Pine J (1955) Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. *Ann. New York Acad. Sci.* 62: 71-92.
- Muller B, Frischknecht R, Seward TM, Heinrich CA, Gallegos WC (2001) A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposits (Bolivia) using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineralium Deposita*, 36 : 680-688.
- Munoz M, Premo WR, Courjault-Radé P (2005) Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineralium Deposita* 39: 970-975.

- Murphy JB and Nance RD (1991) Supercontinent model for the contrasting character of late Proterozoic orogenic belts. *Geology*, 19: 469-472.
- Naden J (1996) Calcic Brine: a Microsoft Excel 5.0 Add-in for calculating salinities from microthermometric data in the system NaCl-CaCl₂-H₂O. *Program and Abstracts, PACROFI VI*: 97-98.
- Norman MD, Griffin WL, Pearson NJ, García MO, O'Reilly SY (1998) Quantitative análisis of trace element abundances in glasses and minerals: a comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, solution inductively coupled plasma mass spectrometry, proton microprobe and electron microprobe data. *J. Anal. At. Spectrom.* 13: 477-482.
- Ohmoto H and Rye RO (1979) Isotopes of sulfur and carbon. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, second ed. (H.L. Barnes. Ed.) Wiley, Nueva York. 505-567.
- Ohmoto H and Goldhaber MB (1997) Sulfur and carbon isotopes. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, third ed. (H.L. Barnes. Ed.) Wiley, Nueva York. 517-611.
- O'Neil JR, Clayton RN, Mayeda T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Jour. Chem. Physics* 51: 5547-5558.
- O'Nions RK and Ballentine CJ (1993) Rare gas studies of basin scale fluid movement. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Earth Sciences*, 23: 353-368.
- Paniagua A, Maturana S, Sáinz de Baranda B (1998) Rasgos geológicos de la fluorita asturiana. *Bocamina*, 3: 4-15.
- Parekh PP, Möller P, Dulski P (1977) Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth Planet Sci. Lett.* 34: 39-50.
- Perini G, Cabria JM, López-Ruiz J, Doblas M (2004) Carboniferous mafic magmatism in the Variscan belt of Spain and France: implications for mantle sources. In: Wilson M.
- Pieren AP, Areces JL, Toraño J, Martínez García E (1995) Estratigrafía y estructura de los materiales permotriásicos del sector Gijón-La Collada (Asturias). *Cuad. Geol. Ibérica*, 19: 309-335.
- Piqué A, Canals A, Grandia F, Banks DA (2006) Caracterización de las inclusiones fluidas del filón de fluorita Rigròs (Girona): resultados de LA-ICP-MS y crush-leach. *Macla* 6: 371-373.
- Piqué A, Canals A, Grandia F, Banks DA (2008) Mesozoic fluorite veins in NE Spain record regional base metal-rich circulation through basin and basement during extensional events. *Chemical Geology* 257, 139-152.

- Plant JA, Jones DG, Brown GC, Colman TB, Cornwell JD, Smith K, Smith NJP, Walker ASD, Webb PC (1988) Metallogenic models and exploration criteria for buried carbonate-hosted ore deposits: Results of a multidisciplinary study in eastern England. En: Mineral deposits within the European community (J. Boissonnas y P. Omenetto. Eds.) Springer-Verlag, Berlín: 321-352.
- Plumlee GS, Rye RO (1992) Mineralogic, isotopic and other characteristics of the fringes of diverse hydrothermal systems: the perithermal environment. Program with abstracts, V.M. Goldschmidt Conference, Reston, VA, pp. A84-85.
- Plumlee GS, Leach DL, Hofstra AH, Landis GP, Rowan EL, Viets JG (1994) Chemical relation path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type deposits of the Ozark region, U.S. mid-continent. *Econ. Geol.* 89: 1361-1383.
- Plumlee GS, Goldhaber MS, Rowan EL (1995) The potencial role of magmatic gases in the genesis of Illinois-Kentucky fluorspar deposits: Implications from chemical reaction path modeling. *Econ. Geol.* 90: 999-1011.
- Pulgar JA, Alonso JL, Espina RG, Marín J (1999). La deformación alpina en el basamento varisco de la Zona Cantábrica. *Trabajos de Geología*, 21: 283-294
- Quesada C (1991) Geological constraint on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terrones in Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185: 225-245.
- Quesada C (1992) Evolución tectónica del Macizo Ibérico (una historia de crecimiento por acrecencia sucesiva de terrenos durante el Proterozoico Superior y el Paleozoico) En: Paleozoico Inferior de Ibero-América (J.C. Gutiérrez Marco, J Saavedra y I Rábano. Eds.) Junta de Extremadura, Mérida, 173-190.
- Quesada C, Bellido F, Dallmeyer RD, Gil Ibarguchi JI, Oliveira JT, Pérez Estaún A, Ribeiro A, Robardet M, Silva JB (1991) Terranes within the Iberian Massif: correlation with West African sequences. En: The West African Orogens and Circum-Atlantic correlations (R.D. Dallmeyer y J.P. Lecorché. Eds.) Springer-Verlag, Berlín, 267-294.
- Ramírez del Pozo J (1969) Bioestratigrafía y Paleogeografía del Jurásico de la costa Asturiana (zona de Oviedo-Gijón-Villaviciosa). *Bol.Geol.Min.* 80: 19-44.
- Ribeiro A, Pereira E, Dias R (1990) Structure in the NW of the Iberian peninsula. En: Pre-Mesozoic Geology of Iberia. (R.D. Dallmeyer y E. Martínez-García. Eds.) Springer-Verlag, Berlín, 221-236.
- Richardson CK, Rye RO, Wasserman MD (1988) The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois: Stable isotope systematics at the Deardoff mine. *Economic Geology* 83: 765-783.
- Robinson B and Kusakabe M (1975) Quantitative preparation of sulphur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses from sulphides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47: 1179-1181.

- Robles S y Pujalte V (2004) El Triásico de la Cordillera Ibérica. En: Geología de España. (J.A. Vera. Ed.) SGE-IGME, Madrid: 274-276.
- Rodríguez-Fernández LR (1983) Evolución estructural de la Zona Cantábrica durante el Carbonífero. En: Carbonífero y Pérmico de España. (C. Martínez Díaz. Ed.) X Inter.Congr. Carbonif. Perm. Stratigr. Geol. Madrid, IGME: 151-162.
- Rodríguez-Fernández LR (1994) La estratigrafía del Paleozoico y la estructura de la región de Fuentes Carrionas y áreas adyacentes (Cordillera herciana, NO de España). Lab. Xeol. Laxe. Serie Nova Terra, 9, 240 p.
- Rodríguez-Fernández LR y Heredia N (1987) La estratigrafía del Carbonífero y la estructura de la unidad del Pisuegra-Carrión. NO de España. Cuad. Lab. Xeol. Laxe. 12: 207-229.
- Rodríguez-Fernández LR y Heredia N (1988) Evolución tectonosedimentaria de una cuenca de antepaís ligada a una cadena arqueada: el ejemplo de la unidad del Pisuegra-Carrión (Zona Cantábrica, NO de España). II Congr. Geol. España. Simposios: 65-74.
- Rusk BG, Reed MH, Dilles JH, Klemm LM, Heinrich CA (2004) Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT. Chem. Geol. 210: 173-199.
- Russell MJ (1978) Mineralization in a fractured craton. Geol. J. Special Issue, 10: 297-308.
- Rye RO (1993) The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotopes perspective. Econ. Geol. 88: 733-753.
- Rye RO and Ohmoto H (1974) Sulfur and carbon isotopes and the ore genesis: a review. Econ. Geol. 69: 826-842.
- Rykart R (1995). Quarz-Monographie. (2th edition). Ott Verlag. Thun, Suiza. pp: 462.
- Sánchez V, Corbella M, Fuenlabrada JM, Vindel E, Martín Crespo, T (2006) Sr and Nd isotope data from the flourspar district of Asturias, Northern Spain. Jour. Geoch. Expl. 89: 348-350.
- Sánchez de la Torre L, Águeda JA, Colmenero JR, Manjón M (1977) La serie permotriásica en la región de Villaviciosa (Asturias). Cuad Geol Ibérica 4: 329-337
- Sánchez de la Torre L, Águeda JA, Colmenero JR, González Lastra J, Martín-Llaneza J (1981) Emplazamiento de deltas progradantes y facies asociadas en el Westfaliense superior en el borde oriental de la Cuenca Carbonífera Central (Asturias). Trabajos de Geología, 11: 191-201.
- Sánchez de la Torre L, Águeda JA, Colmenero JR, García Ramos JC, González Lastra J (1983a) Evolución sedimentaria y paleogeográfica del Carbonífero en la Cordillera Cantábrica. En: Carbonífero y Pérmico en España. (C. Martínez Díaz. Ed.) X Inter.Congr. Carbonif. Perm. IGME 1 : 133-150.

- Sánchez de la Torre L, Águeda JA, Colmenero JR, García Ramos JC, González Lastra J (1983b) Evolución sedimentaria y paleogeográfica del Carbonífero en la Cordillera Cantábrica. X Inter.Congr. Carbonif. Perm. Madrid, Field Trip F Guidebook.
- Sawkins FJ (1966) Ore genesis in the North Pennine ore field in light of fluid inclusions studies: Econ. Geol. 61: 385-401.
- Schiffries CM (1990) Liquid-absent aqueous fluid inclusions and phase equilibria in the system $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 611-619.
- Schneider J, Haack U, Hein UF, Germann A (1999) Direct Rb-Sr dating of sandstone-hosted sphalerite from stratabound Pb-Zn deposits in the northern Eifel, NW Rhenish Massif, Germany. En: Mineral Deposits: process to processing (C.J. Stanley. Ed.) Balkema, Rotterdam, 1287 – 1290.
- Schwinn G and Markl G (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. Chem. Geol. 216: 225-248.
- Scotese CR (2000) Atlas of Earth history, vol I. En: Paleogeography, PALEOMAP Project. Arlington, Texas.
- Sharp ZD (1990) A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta 54: 1353-1357.
- Shelton KL, Burstein, IB, Hagni RD, Vierrether CB, Grant SK, Hennigh QT, Bradley MF, Brandom RT (1995) Sulfur isotope evidence for penetration of MVT fluids into igneous basement rocks, southeast Missouri, USA. Mineralium Deposita, 30(5): 339-350.
- Shepherd TJ, Rankin AH, Alderton DHM (1985) A Practical Guide to Fluid Inclusions Studies. Blackie. London. pp: 239.
- Shepherd TJ and Chenery SR (1995). Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: an evaluation study. Geochim Cosmochim Acta 59:3997-4007.
- Simmons SF, Sawkins FJ, Schlutter DJ (1987) Mantle derived helium in two Peruvian hydrothermal ore deposits. Nature, 329: 429-432.
- Simmons SF, Arehart GB, Simpson MP, Mark JL (2000) Origin of massive calcite veins in the golden cross low-sulfidation epithermal Au-Ag deposit, New Zealand. Econ. Geol. 95: 99-112.
- Sizaret S, Marcoux E, Jébrak M, Touray JC (2004) The Rossinol fluorite vein, Chaillac, France: Multiphase hydrothermal activity and intervein sedimentation. Economic
- Smith MP, Henderson P, Campbell LS (2000) Fractionation of the REE during hydrothermal processes. Constraints from the Bayan Obo Fr-REE-Nd deposit, Inner Mongolia, China. Geochim. Cosmochim. Acta, 64 (18) : 3141-3160.

- Spencer RJ, Moller N, Weare JH (1990) The prediction of mineral solubilities in natural water: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 575-590.
- Spirakis CS (1991) The possible role of thiosulfate in the precipitation of ³⁴S-rich barite in some Mississippi Valley-type deposits. *Mineralium Deposita* 26: 60-65.
- Stoffel B, Wilkinson JJ, Jeffries TE (2004) Metal transport and deposition in hydrothermal veins revealed by 213 nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions. *Am. J. Sci.* 304: 533-557.
- Stoffell B, Appold MS, Wilkinson JJ, McClean NA, Jeffries TE (2008) Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions. *Economic Geology*, 103: 1411-1435.
- Stuart FM and Turner G (1992) The abundante and isotopic composition of the noble gases in ancient fluids. *Chem. Geol.* 101: 97-109.
- Stuart FM, Turner G, Duckworth RC, Fallick AE (1994) Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean-floor sulfides. *Geology*, 22: 823-826.
- Stuart FM, Burnard RP, Turner G (1995) Resolving mantle and crustal contribution to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo mineralisation, S.Korea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4663-4673.
- Stuart FM, Ellam RM, Harrop PJ, Godfrey F, Bell BR (2000) Constraints on mantle plumes from the helium isotopic composition of basalts from the British Tertiary Igneous Province. *Earth Plan. Sci. Lett.* 177: 273-285.
- Symons DTA (1994) Paleomagnetism and the Late Jurassic genesis of the Illinois-Kentucky fluorite deposits. *Geology*, 89: 438-449.
- Tejerina L y Vargas I (1980) Descripción geológica del distrito minero de La Collada (fluorita teletermal, Asturias). *Tecniterrae*, S-246: 44-53.
- Tejerina L y Zorrilla J (1980) Descripción geológica del distrito minero Berbes (Asturias). *Boletín Geológico y Minero* 91 (6): 716-731.
- Tolstikhin IN (1978) A review: Some recent advances in isotope geochemistry of light rare gases, terrestrial rare gases. Tokyo, Japan Scientific Society Press: 27-62.
- Tomos F, Casquet C, Locutura J, Collado R (1991) Fluid inclusions and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of Ba-F (Pb-Zn)lodes of the Spanish Central System. *Mineral Mag.*, 55: 225-234.
- Tomos F, Delgado A, Casquet C, Galindo C (2000) 300 million years of episodic hydrothermal activity: stable isotope evidence from hydrothermal rocks of the Eastern Iberian Central System. *Mineralium Deposita* 35: 551-569.

- Turner G, Burnard P, Ford JL, Gilmour JD, Lyon IC y Stuart FM (1993) Tracing fluid sources and interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Earth Sciences*, 344: 127-140.
- Ulrich T, Günther D and Heinrich CA (1999) Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399: 676-679.
- Ulrich T, Günther D and Heinrich CA (2001) The evolution of porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Econ. Geol.* 96: 1743-1774.
- Ulrich T, Golding SD, Kamber BS, Zaw K, Taube A (2002) Different mineralization styles in a volcanic-hosted ore deposits: the fluid and isotopic signatures of the Mt Morgan Au-Cu deposit, Australia. *Ore Geol. Rev.* 22: 61-90.
- Valverde P (1992) Permo-carboniferous magmatic activity in the Cantabrian zona (NE Iberian Massif, NW Spain). M. Sc. Thesis. Boston College. pp: 291.
- Van Alstine RE (1976) Continental rifts and lineaments associated with major fluorspar district. *Econ. Geol.* 71: 977-987.
- Vera de la Puente C, Martín-Llaneza J, Colmenero JR (1984) Estudio sedimentológico de algunos bancos carbonatados presentes en la serie moscovense de Coballos-Tanes (Región de Mantos, Zona Cantábrica). *Trabajos de Geología* 14: 45-52.
- Villa E (1995) Fusulináceos carboníferos del este de Asturias (N de España). *Biostratigraphie du Paléozoïque*, 13: 1-261.
- Wagner RH, Winkler-Prins CJ, Riding E (1971) Lithostratigraphic units of the lower part of the Carboniferous in northern, León, Spain. *Trabajos de Geología*, 4: 603-663.
- Wendt J and Aigner T (1985) Facies patterns and depositional environments of Paleozoic cephalopod limestones. *Sedim. Geol.* 44: 263-300.
- Wood SA (1990a). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium (1). Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology* 82: 159-186.
- Wood SA (1990b). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium (2). Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology* 88: 99-125.
- Worley NE and Ford TD (1977) Mississippi Valley-type ore fields in Britain. *Bull. of the Peak District Mines Historical Society*, 6: 201-208.
- Yardley BWD, Banks D, Botrell SH, Diamond LW (1993) Post- metamorphic gold-quartz veins from NW Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Miner. Magazine*, 57: 407-422.

- Yardley BWY (2006) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology*, 100 (4): 613-632.
- Zheng YF (1999). Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulphate minerals. *Geochemical Journal*, 33, p. 109-126.
- Ziegler PA (1992) Plate tectonics, plate moving mechanisms and rifting. *Tectonophysics*, 215: 9-34.
- Zwart E and Touret JLR (1994) Melting behaviour and composition of aqueous fluid inclusions in fluorite and clacite: Applications within the system NaCl-CaCl₂-H₂O. *European Journal of Mineralogy* ,6: 773-786.